Universidad de Oriente
Núcleo Anzoátegui
Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas
Departamento de Ingeniería Química
Fisicoquímica
0642243

FISICOQUÍMICA:

GUÍA DE PROBLEMAS PROPUESTOS

Profesora: Ana Colmenares.
Preparador: David Escobar.

Realizado por:
David Escobar.

Barcelona, octubre de 2012

CONTENIDO

PRÓLOGO 4
UNIDAD I: ECUACIONES DE ESTADO 5
A.- MAGNITUDES FÍSICAS. SISTEMAS DE UNIDADES 5
B.- GASES IDEALES 8
C.- ECUACIÓN GENERALIZADA 9
D.- ECUACIÓN VIRIAL 10
E.- ECUACIONES DE ESTADO. GASES REALES PUROS 11
F.- ECUACIONES DE ESTADO. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR 12
G.- MEZCLAS DE GASES REALES. REGLA DE KAY 13
H.- PROBLEMAS DE RECAPITULACIÓN 15
BIBLIOGRAFÍA 16
ANEXOS 17
UNIDAD II: EQUILIBRIO DE FASES 22
A. ECUACIÓN DE CLAPEYRON 22
B.- CURVAS DE VAPORIZACIÓN 24
C.- DIAGRAMAS DE FASES 25
BIBLIOGRAFÍA 28
REFERENCIAS DIGITALES 28
ANEXOS 29
Curvas de vaporización 29
Curvas de entalpía de vaporización 31
Diagramas de fases 32
UNIDAD III: PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSPORTE 35
ECUACIONES 35
A. GASES. PROPIEDADES DE TRANSPORTE 37
B. LEY DE FOURIER. TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONDUCCIÓN 41
C. CAMBIO DE ENTALPÍA: CALOR SENSIBLE 41
D. LÍQUIDOS. PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSPORTE 42
1. DENSIDAD. VOLUMEN ESPECÍFICO 42

2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA 46
3. VISCOSIDAD 48
4. DIFUSIVIDAD MÁSICA 50
BIBLIOGRAFÍA 51

PRÓLOGO

La presente guía está dirigida a los estudiantes de Fisicoquímica para Ingeniería Química. Su contenido está organizado en tres unidades y contiene una gran variedad de ejercicios propuestos, así como material complementario.

La primera unidad está referida a las ecuaciones de estado, abarcando gases ideales, gases reales puros, mezclas de gases reales y el equilibrio líquido vapor. También se estudia el comportamiento PVT de las sustancias puras, lo cual es de gran importancia para la ingeniería y poder entender más adelante determinados procesos. El contenido de este tema resulta vital para las asignaturas de Termodinámica (I y II); además, la información es útil para los interesados en el área de gas.

La segunda unidad se refiere a las transiciones de fases en equilibrio más comunes para sustancias puras: vaporización, fusión y sublimación. Esta unidad es importante para asignaturas posteriores como Principios de Ingeniería Química, Laboratorio de Físicoquímica, Termodinámica (I y II) y Operaciones Unitarias (I, II, III).

Finalmente, en la tercera unidad se presentan las propiedades de transporte, las leyes que las rigen y diversos métodos para calcularlas. Esto sienta las bases para temas que se profundizarán en las asignaturas de Fenómenos de Transporte (I y II).

Se ha recopilado el material que se ha dado durante semestres anteriores para presentarlo de forma unificada, y se hicieron varias modificaciones. Se eliminaron problemas que no resultaban didácticos para los estudiantes o tenían errores; se añadieron nuevos problemas en todas las unidades, incluyendo unos ejercicios previos de factores de conversión, ya que se ha detectado que es una falla muy frecuente entre los estudiantes que ven la materia. También se incluyó material complementario en las unidades I y II como "Anexos", principalmente representaciones gráficas, para facilitar el entendimiento del comportamiento de fases, y se incluyó nueva información en la unidad III.

Quiero recalcar que la idea **no** es resolver todos los problemas, ni siquiera el 50% de los mismos, sino ofrecer una gran variedad para que cada quién elija con cuáles practicar según sus necesidades. Es mucho más importante la **calidad** que la **cantidad:** es mejor resolver algunos problemas pero haberlos entendido y analizado debidamente, con dominio de la teoría, que resolver decenas de ellos de forma aleatoria y memorística, sin haberlos analizado realmente. Esto último es un error muy frecuente y termina causando gran frustración al no lograrse los resultados deseados a pesar de haber dedicado un gran esfuerzo.

Espero sinceramente que los estudiantes que recurran a esta guía sepan aprovecharla y valorarla, y que se cumpla el objetivo por el cual se realizó: ayudarlos a entender mejor la asignatura y mejorar sus habilidades para la resolución y **análisis** de los problemas.

UNIDAD I: ECUACIONES DE ESTADO

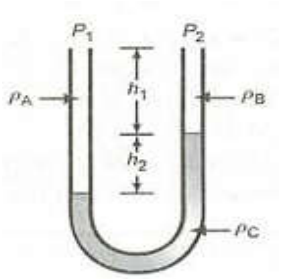
A.- MAGNITUDES FÍSICAS. SISTEMAS DE UNIDADES [5][6][7]

1.- Calcule la presión en lbf/pulg^2 abs y en kN/m^2 en el fondo de un tanque esférico completamente lleno de petróleo y cuyo diámetro mide 8,0 pies. La parte superior del tanque está abierta a la atmósfera con una presión absoluta de 14,72 lbf/in^2. La densidad del petróleo es 0,922 g/cm^3. **Respuesta**: 17,92 lbf/in^2; 123,5 kN/m^2.

2.- En el fondo de un tubo de ensayo abierto a la atmósfera se colocan 12,1 cm de Hg y encima 5,6 cm de agua a 20ºC. Calcule la presión absoluta en el fondo del tubo si la presión barométrica local es de 756 mm de Hg. Use la densidad de 13,55 g/cm^3 para el mercurio. Proporcione la respuesta en: [dina/cm^2]; [lbf/in^2]; [kN/m^2]. **Respuesta**: 1,175*l0^6 dina/cm^2; 17,0 lbf/pulg^2 abs; 117 kN/m^2.

3.- Se va a diseñar un laboratorio marino de 5,0 m de alto para que resista la inmersión a 150 m, medidos desde el nivel del mar hasta la parte superior del laboratorio. Calcule la presión en la parte superior del laboratorio marino y en el fondo del mismo. La densidad del agua de mar es 1020 kg/m^3.

4.- Se emplean tres líquidos distintos en el manómetro de la figura. (a) Derive una expresión para P_1 - P_2 en términos de ρ_A, ρ_B, ρ_C, h_1 y h_2. (b) Suponga que "A" es metanol, "B" es agua y "C" es un fluido manométrico con gravedad específica de 1,37. Calcule P_1, si P_2 = 121,0 kPa, h_1=30,0 cm, h_2=24,0 cm.



5.- El medidor de presión del condensador de una turbina de vapor indica una lectura de 26,2 in Hg de vacío. La lectura del barómetro es 30,4 in Hg. Calcule la presión absoluta dentro del condensador en las siguientes unidades: [psia]; [cm H_2O]; [kPa].

6.- Se requiere enviar agua de un lago a un tanque de almacenamiento atmosférico situado unos 148 ft por encima de la superficie. Se propone utilizar una bomba centrífuga cuya máxima presión de descarga es 50 psig. ¿Es apropiada la bomba?

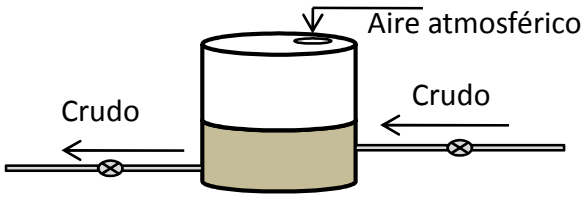
7.- La velocidad lineal de una corriente de un líquido, medida con un tubo Pitot, viene dada por la siguiente expresión: $v = (2* P/\rho)^{1/2}$. Si la caída de presión es de 15 mmHg y la densidad del fluido es 1,20 g/cm^3, calcule la velocidad en ft/s.

8.- La densidad de un fluido se expresa según: $\rho=\rho o*\exp(\beta*P)$. Calcule la densidad [kg/m^3] a 15 MPa para un líquido de parámetros ρo=70,5 lbm/ft^3 y B=8,27*10^{-7} psia^{-1}.

9.- El acero tiene una gravedad específica de 7,9. Para un lingote de 400 lbm, calcule su volumen [ft^3] y la presión [lbf/in^2] ejercida sobre un disco de 1 pulgada de diámetro.

10.- Un avión supersónico consume 5320 galones imperiales de queroseno por hora de vuelo, y vuela un promedio de 14 horas diarias. Se requieren casi 7 toneladas de petróleo crudo para producir una tonelada de queroseno. La densidad del queroseno es 0,965 g/cm^3. ¿Cuántos aviones serían necesarios para consumir en su totalidad una producción anual de $4{,}02*10^9$ toneladas métricas de crudo?

11.- Un tanque de almacenamiento atmosférico de petróleo crudo tiene la forma de un cilindro circular recto. El tanque tiene 20 m de alto y 2000 m^3 de capacidad. El volumen específico del crudo es 0,0015 m^3/kg. A las 10,00 a.m del 16 de junio, el tanque contiene 1000 m^3 y se empieza a bombear petróleo crudo dentro del tanque desde una tubería a razón de 530 gal/min. El petróleo se extrae del tanque a una tasa de 64 ton/h mediante otra tubería, para despacharlo hacia un buque. ¿Cuál será la altura del petróleo dentro del tanque al mediodía del 17 de junio? ¿Cuál sería la presión total sobre el fondo del tanque?



12.- El número de Reynolds es un grupo adimensional de amplio uso en los cálculos para flujo a través de tuberías, y se define de la siguiente forma: $Re=D*v_x*\rho/\mu$. Por una tubería de 2,067 pulgadas de diámetro interno fluye metil etil cetona (MEK) líquida a una velocidad promedio de 0,10 ft/s. Si la temperatura del fluido es 20ºC, la densidad es 0,805 g/cm^3 y la viscosidad es $0{,}43*10^{-3}$ kg/(m*s), determine el número de Reynolds.

D	Diámetro interno	[m]	[ft]
v_x	Velocidad lineal	[m/s]	[ft/s]
ρ	Densidad	[kg/m^3]	[lbm/ft^3]
μ	Viscosidad Absoluta	[kg/(m*s)]	[lbm/(ft*s)]

13.- Tolueno líquido fluye por una tubería a 20ºC, con una velocidad volumétrica de 150 m^3/h. Calcule para esa corriente el flujo másico [kg/s] y el flujo molar [lbmol/min].

14.- Una solución contiene 1,704 lbm de HNO_3 por cada libra de agua y su peso específico relativo es de 1,382 a 20ºC. Exprese la composición a 20ºC de las siguientes formas: (a) porcentaje en peso de HNO_3. (b) Fracción molar de HNO_3. (c) Libras de HNO_3 por galón de disolución. (d) Molaridad.

15.- Una solución acuosa de NaOH, 30% en peso, tiene un punto de ebullición normal de 239ºF. Para diseñar un evaporador, se requiere determinar la elevación del punto de ebullición de la solución con respecto al agua pura. Exprese el resultado en [ºC] y [ºF].

16.- Se requiere enfriar en 200ºF una corriente de vapor de agua a 250ºC que fluye a través de un intercambiador de calor. Determine la temperatura final en [K].

17.- Propano a 540ºR se enfría unos 20ºC. Exprese su temperatura final en [K].

18.- Una corriente líquida de una mezcla benceno-tolueno fluye a una temperatura de 27ºC, y debe precalentarse en 90ºF para su posterior separación en una unidad de destilación. Exprese la temperatura del destilador en [ºC] y [K].

19.- A las 13,30 del 04 de enero de 2012, se registró una temperatura de 77ºF en la ciudad de Mérida, mientras que en Cumaná la lectura fue de 86ºF. Calcule la diferencia de temperatura [ºC] entre ambas ciudades.

20.- La temperatura normal del cuerpo humano es 37,0ºC. Un niño tiene una temperatura 4ºF por encima de ese valor. ¿Tiene fiebre? (Considere fiebre si T>38,0ºC).

21.- Un depósito contiene G.N.L (gas natural licuado) a 111 K. Ocurre una falla en el sistema de refrigeración y su temperatura aumenta a razón de 0,15ºF/min. Calcule la temperatura [K] luego de 5 horas y media.

22.- La conductividad térmica, k_T, del mercurio a 20ºC es 8,44866 W/(m* K). Exprese la conductividad en BTU/(ft* ºF).

23.- El calor específico de los sólidos suele reportarse según el siguiente modelo:

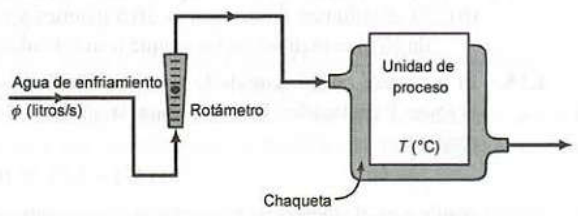
$$\frac{Cp}{M \quad R} = A + B \quad \theta + D \quad \theta^{-2}$$

donde R es la constante universal de los gases; M el peso molar; $\theta = \frac{T}{100\ K}$; y A, B, D son constantes empíricas que dependen del material. Calcule el calor específico del cobre metálico a 60ºF, si: A=2,677; B=0,0815; C=0,35.

24.- La transferencia de calor para líquidos incompresibles puede aproximarse según el siguiente modelo matemático: Q=m*Cp* T. Determine la pérdida de calor para un flujo de 10 g.p.m (gal US/min) de agua que circula continuamente por una torre de enfriamiento con un rango de 10ºF. Para el agua líquida, Cp=4,184 kJ/(kg)(ºC).

Q'	Transferencia de calor	[kJ/s]	[BTU/h]
m'	Flujo másico	[kg/s]	[lbm/h]
Cp	Calor específico	[kJ/(kg* ºC)]	[BTU/(lbm* ºF)]
T	Variación de Temperatura	ºC	ºF

25.- Un equipo de proceso se encuentra envuelto en una chaqueta de enfriamiento por la cual circula agua. La relación entra la temperatura T [ºC] y el flujo de agua ø [L/s] está dada por la siguiente correlación empírica: log T=A + B*log ø. Calcule los galones por minuto requeridos para mantener el equipo en 300ºF, si sus parámetros característicos son A=3,9867; B= -1,19066. Advierta que la ecuación no es dimensionalmente homogénea (*¿por qué?*), así que debe evaluar las variables en las unidades indicadas.



B.- GASES IDEALES [1][3][15][16]

26.- Una muestra de argón se almacena a 0ºC y 15 bar. Calcule: a) Volumen molar [cm^3/gmol]; b) Volumen específico [f^3/lbm]; c) Densidad [g/L].

27.- Calcule la densidad del vapor de agua en su punto normal de ebullición. Compare el resultado con el valor tabulado de 0,59766 kg/m^3.

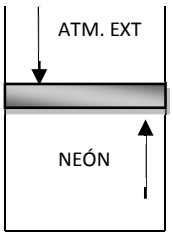
28.- Un globo esférico de 18 ft de diámetro se llena con helio a 68ºF y 30 psia. Calcule el número de moles y la masa de gas en el globo. **Respuestas**: 16,178 lbmol; 29,37 kg.

29.- Una esfera metálica hueca de 6 pulgadas de diámetro interno se llena a 80ºF con un gas desconocido hasta una presión de 110 lbf/in^2. Utilizando una balanza granataria, se registró una diferencia en masa de 0,005 lbm. Determine el peso molar e identifique el gas, sabiendo que es una sustancia pura.

30.- Un recipiente de 5 L contiene 1 gramo de hidrógeno a 24ºC. Calcular: a) La presión del gas; b) La cantidad de hidrógeno que se ha dejado salir cuando la presión es de 780 mmHg y la temperatura ha disminuido a 19ºC. **Respuestas**: a) 2,416 atm; b) 0,568 g.

31.- Un cilindro vertical con un diámetro de 150 mm tiene montado un pistón sin fricción cuya masa es 6 kg, y contiene 4000 cm^3 de gas neón. La presión atmosférica exterior es 98 kPa. Calcule la masa de Neón almacenado, si la temperatura es 0 ºC.

A menos que se indique lo contrario, asuma siempre que los sistemas cilindro-pistón ***sin fricción*** siguen la configuración de la figura.



Pistón sin fricción.

*En la superficie del pistón se cumple el equilibrio mecánico, ya que no actúan fuerzas adicionales.

32.- Se utiliza una bomba para evacuar una cámara donde se seca un producto a 50ºC. La bomba tiene una tasa de flujo de 0,5 m^3/s de vapor de agua para una presión de vacío de 90 kPa en la entrada. ¿Cuántos libras de vapor se han eliminado luego de 30 min?

33.- Un matraz de 1,0 L se llena a 20ºC con 1,250 g de N_2; 0,250 g de H_2 y 0,500 g de O_2. Determine la presión total y las presiones parciales, en milímetros de mercurio.

34.- Se inyecta una mezcla de 100 gramos de propano y 400 gramos de oxígeno a un dispositivo cilindro pistón sin fricción. El oxígeno se encuentra en exceso. Determine el porcentaje de expansión del pistón, si se enciende una chispa para que ocurra la siguiente reacción de combustión a 1,50 bar y 30ºC: C_3H_8 (g) + 5 O_2 (g) →3 CO_2 (g) + 4 H_2O (l).

35.- El aire atmosférico es una mezcla de vapor de agua (A) y aire seco (B). Se tiene 1 m^3 de aire atmosférico a 60ºF. Si la presión parcial del vapor es 10 mmHg, calcule las libras de agua.

36.- El monóxido de carbono es tóxico para el ser humano: se disuelve en la sangre reaccionando con el oxígeno transportado por la hemoglobina. Su concentración en el aire no debe exceder un 0,40% v/v. Exprese este valor en [mg/m^3] a 30ºC.

37.- La presión en una llanta de automóvil depende de la temperatura del aire en la llanta. Cuando la temperatura es 80ºF, el manómetro registra 210 kPa. Si el volumen de la llanta es 0,025 m^3, calcule: a) el aumento de la presión [psia] cuando la temperatura en su interior aumenta a 50ºC; b) los gramos de aire que deben sacarse para regresar la presión a su valor original a esta temperatura. La presión atmosférica local es 100 kPa.

38.- Un termo doméstico contiene agua. Las dimensiones del recipiente son D=22 cm y H=30 cm. Al inicio estaba completamente lleno de agua; luego se vacía un poco, disminuyendo en 10 cm el nivel de líquido. Se abre entonces la tapa superior y se deja que entre aire; luego vuelve a cerrarse el envase. Finalmente se sigue drenando el agua del recipiente por la válvula del fondo hasta retirarla completamente, de forma que el aire va ocupando el espacio desalojado. La temperatura se mantiene constante en 30ºC. Calcule:

a) La presión total ejercida sobre el fondo del recipiente cuando se cerró la tapa y el agua ocupaba una altura de 20 cm.

b) La presión a la cual se encontraba el aire luego de retirar todo el líquido.

39.- Un tanque rígido se divide en dos partes no iguales, separadas por una membrana delgada. Un compartimiento, que representa 1/3 del tanque, contiene nitrógeno a 6 bar y 0ºC, mientras que el otro se encuentra vacío. La membrana se rompe y el gas se expande isotérmicamente contra el vacío. Determine la presión final y analice el resultado.

40.- En un laboratorio a 20ºC y 744 mmHg se realiza el procedimiento experimental del método de Dumas para la determinación del peso molecular de una sustancia pura. Un matraz se llena con aire (ρ=1,174 g/L), pesando 32,891 g. Se introduce una muestra de un líquido orgánico (punto de ebullición normal: 329,2 K) y se calienta manteniendo el matraz en un baño de agua a 95ºC. El matraz se sella cuando deja de salir vapor por el capilar y se deja enfriar a temperatura ambiente, pesando ahora 32,996 g. Finalmente, se llena el matraz completamente con agua líquida (ρ=0,9982 g/cm^3) y se pesa, registrándose un valor de 181,423 g. Identifique la sustancia pura.

C.- ECUACIÓN GENERALIZADA [3][5][8][14]

41.- Calcule la densidad [kg/m^3] del vapor de tolueno a 400 kPa y 350ºF, así como las libras de vapor que se pueden almacenar a esas condiciones en un depósito de 30 ft^3.

42.- Calcule el volumen específico del agua a 10 MPa y 400ºC usando: a) la ecuación de gas ideal; b) la ecuación generalizada. Determine el % Er implicado en ambos casos, con respecto al valor de 0,02641 m^3/kg según las tablas termodinámicas.

43.- Determine la presión requerida para que el nitrógeno tenga un volumen de 0,002388 m^3/kg a 150 K. Emplee: a) La ecuación de gas ideal; b) La ecuación generalizada. Compare estos resultados con el valor experimental de 10 MPa.

44.- Vapor sobrecalentado de R12 (diclorodifluorometano) ocupa un volumen de 0,1470 ft^3/lbm a 300 psia. Calcule la temperatura según: a) la ecuación de gas ideal; b) la ecuación generalizada. Compare con el valor experimental de 200ºF.

45.- Un tanque de 2,5 m^3 se mantiene refrigerado a -40ºC. Inicialmente contiene 200 lbm de metano; luego se carga más gas, incrementando la presión en 800 kPa. Determine: a) La presión inicial del tanque; b) La cantidad de gas metano añadida.

46.- Un cilindro de 10,0 ft^3 almacena 100 lbm de CO_2. Si la máxima presión de operación permisible (M.A.W.P en inglés) es 1600 psig, estime la temperatura límite [ºF].

47.- El metano es uno de los principales componentes del gas natural, usado como fuente de energía debido a sus propiedades caloríficas. Se sabe que 140 pies cúbicos estándar de metano equivalen a 1 gal de gasolina como combustible para el motor de un automóvil. ¿Cuál será el volumen necesario para almacenar a 3000 psia y 60ºF una cantidad de metano equivalente a l0 gal de gasolina? Compare el volumen específico calculado para el metano a las condiciones de almacenamiento con el valor experimental de 0,00588 m^3/kg.

48.- Un tanque de 10 pies cúbicos contiene CO a 60ºF y 1000 psig. Este tanque se conecta a otro contenedor de capacidad desconocida, que contiene el mismo gas a 60ºF y 14,7 psia. Se deja que ambos tanques alcancen una condición de equilibrio a 650 psig y 60ºF. Determine la capacidad del segundo tanque y la densidad del gas en el equilibrio.

49.- Una planta de síntesis de polipropileno compra propano a 0,60 $ por kilogramo. El propano se transporta por un gasoducto y se recibe en la planta a razón de 400 m^3/h a 86ºF y 70 psig. Calcule cuántos dólares se pagan mensualmente por el propano.

D.- ECUACIÓN VIRIAL [4][15]

50.- Vapor de metanol fluye a 30 atm y 200ºC a razón de 1 kgmol/min. Calcule el flujo volumétrico en m^3/h. B= -219 cm3/gmol; C= - 17300 $cm^6/gmol^2$.

51.- Se bombean 52 gal de agua líquida a 20ºC a un tanque previamente evacuado, de capacidad desconocida. Luego de cerrada la válvula, se calienta el fluido almacenado a 250ºC, estabilizándose la lectura del manómetro en 35 kgf/cm^2. Determine la capacidad del contenedor. B= -152,5 cm^3/gmol; C= -5800 $cm^6/gmol^2$.

52.- Complete la siguiente tabla para construir la isoterma del nitrógeno a 150 K. Compare los resultados obtenidos mediante la ecuación virial con valores experimentales y genere la isoterma según cada grupo de datos utilizando una aplicación de hoja de cálculo. Coeficientes viriales: B= -72,0 cm^3/gmol; C= +2690 $cm^6/gmol^2$.

P	Tablas Termodinámicas		Ecuación Virial		
(MPa)	v (m^3/kg)	Z	v (m^3/kg)	Z	% Desv.
2,0	0,019541	0,87807			
4,0	0,008231	0,73971			
6,0	0,004421	0,59597			
10,0	0,002388	0,53652			

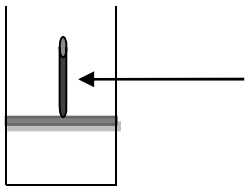
E.- ECUACIONES DE ESTADO. GASES REALES PUROS

53.- Una chimenea libera a la atmósfera 1000 m^3 de SO_2 a 380ºC como producto de la combustión de compuestos azufrados. Calcule el volumen que ocuparía el gas liberado si se almacenara a 20 bar. Utilice la ecuación de Van der Waals.

54.- Se llena con oxígeno a 250 K un cilindro de 25 cm de diámetro y 1 m de altura, hasta presurizarlo a 100 bar. Determine los kilogramos de oxígeno añadidos. Utilice la ecuación de Riedlich-Kwong.

55.- Un recipiente contiene CCL_4 a 260ºC y una densidad de 51 kg/m^3. Luego se añade más CCl_4 hasta duplicar la masa de gas en el recipiente. Si la temperatura aumentó 180ºF, determine la presión inicial y final. **Respuestas**: P_1=13 atm; P_2=29 atm.
*Constantes de V.W para CCL_4: $a_{v.w}=19{,}5*10^6$ atm $(cm^3/gmol)^2$; $b_{v.w}$=126,8 $cm^3/gmol$.

56.- Se tiene amoníaco a 200ºF y 16 bar en un dispositivo cilindro-émbolo. Luego se comprime el fluido hasta 2000 kPa, aumentando su temperatura en 20ºC. Determine el % de disminución de la altura del pistón. Utilice la ecuación de Riedlich-Kwong.



Dispositivo cilindro-émbolo.
Pistón con fuerza externa variable.
Ejemplo: eje compresor.

57.- Un globo vacío, fabricado de un material elástico que cumple la relación P=k*V, se conecta a un depósito de 1,5 m^3 que almacena 2,5 kgmol de óxido nitroso (N_2O). Se abre la válvula, descargándose el tanque a razón de 0,05 kg/s hasta que la presión manométrica del tanque es 30 bar y la presión absoluta en el globo es 10 kgf/cm^2. El gas se mantiene a 0ºC durante el proceso. Usando la ecuación de Van der Waals, determine: (a) Presión inicial en el tanque; (b) Tiempo transcurrido [min]; (c) Constante ***k*** de elasticidad [kPa/m^3] y diámetro interno [ft] del globo.

58.- Un cilindro contiene cloruro de metilo a 8 bar y 60ºC. Se desconoce su capacidad interna. Se conecta el cilindro a una esfera vacía con un diámetro interno de 20 pulg. Se abre la válvula hasta que el manómetro del cilindro marque 5,8 bar y el de la esfera indique 60 lbf/in^2. Las temperaturas finales son 48ºC (cilindro) y 120ºF (esfera). Determine: (a) Moles cargados a la esfera; (b) Capacidad interna del cilindro.

59.- Un cilindro se conecta mediante una válvula a una esfera vacía de igual radio. Inicialmente, el cilindro contiene 250 lbm de etileno a 3500 kPa y 275 K. Se abre la válvula y se transfiere etileno a razón de 300 kg/h durante 10 min. En ese instante los manómetros de ambos tanques registran igual lectura. La temperatura del cilindro no cambió, y ambos tanques están en equilibrio térmico. Determine: a) Densidad inicial del etileno; b) Dimensiones de ambos tanques; c) Presión final. **Respuestas**: a) ρ=0,06070 g/cm^3; b) r=70,6 cm; h=119,3 cm; c) P=22,77 atm.

Constantes de V.W, Etileno: $a_{v.w}=4{,}48*10^6$ atm$(cm^3/gmol)^2$; $b_{v.w}$=57,2 $cm^3/gmol$.

F.- ECUACIONES DE ESTADO. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR [15]

*Utilice las siguientes ecuaciones para los cálculos, a menos que se indique directamente lo contrario en el problema: Modell-Reid para presión de vapor, Riedlich-Kwong para fase vapor y Rackett para fase líquida.

60.- El n-butano es un componente del G.L.P (gas licuado de petróleo). En cierta refinería se acumula de día una producción de n-butano como gas licuado a 35ºC en un tanque de almacenamiento esférico de 10 metros de diámetro interno. El butano líquido ocupa un 25% del volumen total de la esfera y está bajo su propia presión de vapor.

a) Calcule la masa de líquido y la masa de vapor. Exprese los resultados en kg.

b) La temperatura en la noche puede disminuir en unos 24ºF. Determine los kg de vapor que condensaron durante la noche.

c) Bosqueje un diagrama PVT. Represente detalladamente los siguientes puntos: rocío; burbuja; mezcla líquido-vapor; crítico.

d) Horas más tarde, ocurre un incendio en las proximidades del tanque y falla el sistema de control de temperatura. Utilice el diagrama bosquejado para predecir lo que podría ocurrir y los riesgos implicados para la seguridad industrial.

61.- Se almacena 1 kgmol de propileno a 24 bar y 100ºC en un dispositivo cilindro-émbolo sin roce. Luego se enfría el sistema hasta condensar la mitad del gas.

a) Determine el volumen inicial y final del propileno.

b) Represente detalladamente el proceso en un diagrama PVT.

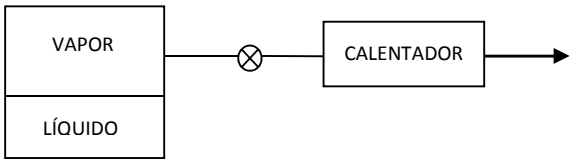
c) ¿Es posible condensar el propileno, a partir de las condiciones iniciales, mediante un proceso de compresión isotérmica? Justifique.

62.- Un tanque rígido de 0,5 m^3 almacena una mezcla saturada líquido-vapor de ciclohexano, de forma que la altura ocupada por el vapor es el triple de la del líquido. Luego se añade isotérmicamente más del mismo fluido al tanque. Finalmente, se cierra la válvula y se calienta en 100ºC el hexano hasta alcanzar su punto crítico. Determine: a) Porcentaje en peso de líquido y vapor de la mezcla saturada; b) La cantidad de ciclohexano añadido al tanque. Represente detalladamente el proceso en un diagrama PVT.

63.- Para cierto experimento, se tiene vapor sobrecalentado de Refrigerante 22 ($CHCLF_2$) contenido en un tubo de vidrio sellado, a 20ºC. No se puede medir la presión ya que el tubo está sellado. Se enfría hasta -20ºC, punto en el cual se empiezan a observar unas pequeñas gotas de líquido sobre las paredes del vidrio. Determine la presión inicial. Represente detalladamente el proceso en un diagrama PVT.

M (kg/kgmol)	Tbn (ºC)	Tc (K)	Pc (MPa)	Vc (m^3/kgmol]	W
86,469	-44,2	369,3	4,97	0,1656	0,221

64.- Un tanque con nitrógeno líquido a 500 kPa tiene un área transversal de 0,5 m^2. Debido a la transferencia de calor, se vaporiza parte del líquido y en una hora desciende su nivel en 30 mm. A fin de mantener la presión constante, sale algo de vapor por medio de una válvula, para luego ingresar a un calentador y salir de éste a 500 kPa y 275 K. Determine el gasto de nitrógeno (L/h) que sale del calentador.



65.- Considere dos depósitos A y B conectados por una válvula. Cada uno tiene un volumen de 200 L. Inicialmente la válvula está cerrada, y el depósito A contiene R12 (diclorodifluorometano) a 25ºC, 10% líquido y 90% vapor en volumen, mientras que el depósito B ha sido completamente evacuado. Luego se abre la válvula y fluye vapor saturado de A hacia B, hasta que la presión en B alcance el valor de la A, momento en el cual se cierra la válvula. El proceso se efectúa muy lentamente, de forma que la temperatura permanece constante en 25ºC. Determine los porcentajes en peso de líquido y vapor en el depósito A, luego de finalizada la operación. *Información adicional:* Tbn = -29,8ºC.

66.- Metanol saturado a 400 K tiene los siguientes volúmenes para el líquido y el vapor: V_L=0,001480 m^3/kg; Vg=0,1155 m^3/kg. Efectúe los cálculos usando las ecuaciones de Peng-Robinson y Soave-Riedlich-Kwong. ¿Cuál es más exacta para cada fase?

67.- Refrigerante 12 fluye continuamente a -22ºC por la sección del evaporador de un equipo acondicionador de aire. El evaporador opera a presión constante, y el calor latente requerido para vaporizar el líquido se absorbe del calor sensible del aire ambiente exterior, produciendo así su enfriamiento. Para propósitos de diseño de un equipo, se requiere conocer los volúmenes específicos del vapor y líquido saturados. Utilice para ese cálculo solamente la ecuación de Soave-Riedlich-Kwong. Compare sus resultados con los valores registrados en las tablas termodinámicas: V_L = 0,0006786 m^3/kg; Vg =0,13117 m^3/kg.

G.- MEZCLAS DE GASES REALES. REGLA DE KAY [5][8][11]

68.- Un tanque A contiene 2130 kg de una mezcla 70% C_2H_6 y 30% N_2 en base molar a 400 K y 200 atm, y se conecta mediante una línea a un tanque B inicialmente vacío. Se abre la válvula y se deja fluir el gas hasta alcanzar 311 K y 170 atm en B, instante en el cual se detiene la operación. Determine las capacidades de ambos contenedores. Suponga que la descarga del tanque A fue isotérmica y que su presión final es igual a la de B.

CÁLCULO DE PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DE LA MEZCLA.

	% MOL	M (g/gmol)	Pc (atm)	Tc (K)
C_2H_6	70	30,070	48,2	305,4
N_2	30	28,013	33,5	126,2
MEZCLA	100	29,453	43,79	251,64

69.- En una planta se tiene como objetivo recuperar los líquidos del gas natural. Parte del gas que llega a la torre se almacena en una tubería de 0,5 m^3 a una presión de 46 bar y 30º C. Mediante un análisis se determinó su composición: 70% m/m de metano y el resto de propano. Estos gases se llevan a una despropanizadora para recuperar gran parte del propano y luego condensarlo. La mezcla que sale por el tope de la torre en fase de vapor contiene 57% molar de propano y el resto de metano. Por el fondo de la torre se obtiene un residuo recirculable. Determine:

a) Masa de la mezcla que entra a la torre a través de la tubería.

b) Porcentaje de recobro de C_3H_8, si salieron 6800 g de mezcla por el tope.

c) Composición másica del producto de fondo.

PROPIEDADES DEL GAS DE ENTRADA. Base de cálculo: 100 g.							
COM-PUESTO	Xi	m (g)	M (g/gmol)	n (gmol)	Yi=ni/Σni	Tc (K)	Pc (atm)
CH_4	0,7000	70,00	16,04	4,3641	0,8651	190,7	45,8
C_3H_8	0,3000	30,00	44,09	0,6804	0,1349	370,0	42,0
	1,0000	100,00	19,82*	5,0445	1,0000	214,9*	45,3*

70.- Un depósito grande, de capacidad desconocida, almacena un gas a 15ºC y 10 bar. Un análisis inicial de una muestra del gas arrojó la siguiente composición molar: 72,3% CH_4, 1,2% CO y el resto de etano. Se inyecta al depósito una cantidad de CO puro (0,917 m^3) proveniente de un tanque a 15 bar y 7ºC y se deja transcurrir un tiempo. Al realizarse un nuevo análisis se reporta una composición de 12,4% en mol de CO. Determine: a) Moles iniciales, añadidos y finales de gas; b) Capacidad del depósito; c) Presión final.

71.- Un tanque rígido contiene dióxido de carbono como gas a 32ºC y una presión P. Se deja fluir hacia el tanque gas etileno hasta lograr una mezcla 20% CO_2 y 80% C_2H_6 (base molar) a una nueva condición de 43ºC y 110 bar. Determine la presión "P" en bar.

72.- Se diseña un sistema para almacenar acetonitrilo con seguridad a presiones y temperaturas altas. El acetonitrilo está contenido en un tanque de 0,2 ft^3 que se mantiene a 4500 psia y 550ºF. Este tanque está colocado dentro de un segundo tanque cuyo volumen, excluyendo el del primero, es 2 ft^3. El segundo tanque está lleno de nitrógeno a 10,0 atm y 550ºF. Emplee la gráfica de compresibilidad para estimar la presión final del sistema (atm) en caso de que el primer tanque se rompa y la temperatura final del sistema sea 550ºF. Considere que el acetonitrilo puro es un gas de SRK.

73.- Un tanque almacena 100 kg de Ar a 27ºC y 100 bar, y está conectado por una válvula a otro tanque rígido que contiene 80 kg de O_2 a 127ºC y 300 bar. La válvula se abre, permitiendo que se mezcle el contenido de ambos tanques hasta una condición de equilibrio a 87ºC. Determine la capacidad de cada tanque (m^3) y la presión final (bar).

H.- PROBLEMAS DE RECAPITULACIÓN

74.- Un dispositivo cilindro-émbolo sin roce y una esfera rígida se conectan por una válvula. El cilindro contiene tolueno líquido en equilibrio con su vapor, a 20 bar. La esfera almacena una mezcla de tolueno y etil benceno a 10 atm y temperatura desconocida, y su capacidad es de 5 m^3. Se transfiere suficiente calor al cilindro hasta vaporizar completamente el tolueno, alcanzándose un volumen de 3,25 m^3 justo antes de abrir la válvula. Cuando ésta se cierra, un tercio del contenido del cilindro se ha transferido hacia el tanque, de forma que la mezcla allí almacenada contiene un 35% en peso de etil benceno. Si la temperatura en el tanque aumentó hasta 300ºC y su presión se incrementó en 500 kPa, determine la temperatura, composición y densidad iniciales de la mezcla tolueno/etil benceno.

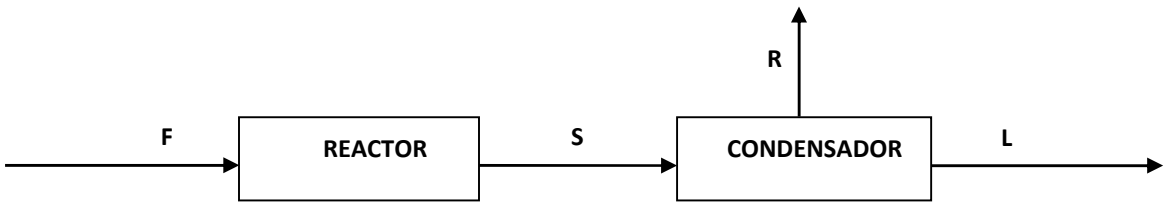
75.- El proceso Haber[5] es muy utilizado en la industria química pesada para la síntesis de amoníaco, materia prima en la fabricación de fertilizantes nitrogenados. El amoníaco se produce a partir del nitrógeno y el hidrógeno, según la siguiente reacción en fase gaseosa: $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$. Una corriente *F* que contiene N_2, H_2 y Ar se alimenta a un reactor catalítico que opera a altas presiones (800-1000 atm) y altas temperaturas (500-600ºC), obteniéndose a la salida del mismo una corriente *S* constituida por el remanente de los gases anteriores y el amoníaco formado. Esta corriente se envía a un condensador, donde se recupera casi todo el amoníaco puro en fase líquida *L*, para almacenarlo posteriormente en contenedores rígidos a 25ºC y su presión de vapor. Los demás componentes se separan en una corriente gaseosa *R* y se recirculan a proceso. Determine:

a) La producción de amoníaco [kgmol] si salieron 1000 m^3 de gas *S* del reactor (800 atm, 500ºC). La composición molar para dicha corriente es**:** 75,893% H_2; 10,950% N_2; 8,015% Ar; 5,141% NH_3. ***Nota***: Debe utilizar las correcciones de Newton para las propiedades críticas del hidrógeno. $Pc^* = Pc + 8$ atm; $Tc^* = Tc + 8$ K.

b) La composición molar de la corriente *R*.

c) La cantidad de cilindros de 100 L de capacidad que pueden llenarse con la producción de amoníaco del inciso (a). La especificación de seguridad de los cilindros dicta que el líquido no debe ocupar más del 70% del volumen. Utilice la ecuación de Rackett para la fase líquida y la de ecuación de SRK para el vapor.

c) ¿Por qué el amoníaco es el único componente de *S* que puede condensar a 25ºC? **Sugerencia**: bosqueje diagramas PVT para cada sustancia pura.



BIBLIOGRAFÍA

1. Babor; Ibarz. 1977. Química General Moderna. Capítulo 6. 8va Edición. Marín. Barcelona, España.

2. Castellan. 1983. Physical Chemistry. 3th Edition. Addison-Wesley. United States.

3. Cengel; Boles. Termodinámica. Tomo I. 2da Edición. McGraw Hill. México.

4. Dymond; Marsh. 2002. Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Springer-Verlag. Berlín, Alemania.

5. Felder; Rosseau. 2004. Principios elementales de los procesos químicos. 3ra Edición. Limusa Wiley. México.

6. Geankoplis. 1998. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. 3ra Edición. CECSA. México.

7. Himmelblau. 1997. Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química. 6ta Edición. Prentice Hall Hispanoamericana. México.

8. Ikkoku. 1992. Natural Gas Production Engineering. Krieger Publishing Company. Malabar, Florida, United States.

9. Levine. 2004. Fisicoquímica. Volumen I. 5ta Edición. McGraw Hill. España.

10. Martínez; Portes. 1988. Fundamentos Termodinámicos para Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Santo Domingo.

11. Moran; Shapiro. 2006. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 5th Edition. Wiley.

12. Perry; Green. 1996. Manual del Ingeniero Químico. Tomo I. 6ta Edición. McGraw Hill. México.

13. Petrucci; Harwood. 1999. Química General. Principios y aplicaciones modernas. 7ma Edición. Prentice Hall Iberia. Madrid, España.

14. Smith; Van Ness; Abbott. 1997. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. 5ta Edición. McGraw Hill. México.

15. Van Wylen; Sonntag; Borgnakke. 2000. Fundamentos de Termodinámica. 6ta Edición. Limusa Wiley. México.

16. Vargas; Martínez. 1995. Problemas de Fisicoquímica I para Ciencias Biológicas y de la Salud. Universidad Autónoma Metropolitana. México.

ANEXOS

Tabla 1. Ecuaciones de estado (EoS) para gases y correlaciones de equilibrio líquido-vapor para sustancias puras.

ECUACIÓN	FÓRMULA MATEMÁTICA	PARÁMETROS
Gas Ideal	$P\bar{V} = RT$	R: Constante Universal de los Gases
Generalizada	$P\bar{V} = zRT$	Z: Factor de compresibilidad
Virial: Serie en volumen.	$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} \ldots$	$B_{(T)}$, $C_{(T)}$, $D_{(T)}$: coeficientes viriales.
Virial: Serie en presión.	$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 +$	$B' = \frac{B}{RT}$; $C' = \frac{C \quad B^2}{(RT)^2}$; $D' = \frac{D \quad 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$
Van der Waals	$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} \quad b) = R \quad T$	$a = \frac{27}{64} \quad \frac{(RTc)^2}{Pc}$; $b = 1/8 \quad \frac{RTc}{Pc}$
Riedlich-Kwong	$\left[P + \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)T^{0,5}}\right](\bar{V} \quad b) = R \quad T$	$a = 0{,}427480 \frac{R^2 \ Tc^{2,5}}{Pc}$; $b = 0{,}08664 \frac{RTc}{Pc}$
Soave-Riedlich-Kwong	$\left[P + \frac{\alpha \quad a_{srk}}{\bar{V}(\bar{V} + b)}\right](\bar{V} \quad b) = R \quad T$	$a = 0{,}427480 \frac{(RTc)^2}{Pc}$; $b = 0{,}08664 \frac{RTc}{Pc}$ $\alpha = \left[1 + m(1 \quad \sqrt{T/Tc})\right]^2$ $m = 0{,}48508 + 1{,}5517w \quad 0{,}15613w^2$
Peng-Robinson	$\left[P + \frac{\alpha \quad a_{pr}}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} \quad b)}\right](\bar{V} \quad b) = R \quad T$	$a_{pr} = 0{,}4572 \quad \frac{(RTc)^2}{Pc}$; $b_{pr} = 0{,}07780 \quad \frac{RTc}{Pc}$ $\alpha = \left[1 + m(1 \quad \sqrt{T/Tc})\right]^2$ $m = 0{,}37464 + 1{,}54226w \quad 0{,}26992w^2$
Modell-Reid	$\ln(P_r{}^{sat}) = \left(\frac{T_{rn}}{T_{rn} \quad 1}\right)\left(\frac{1}{T_r} \quad 1\right)\ln\left(\frac{1}{P_{rn}}\right)$	$P_r{}^{sat} = \frac{P^{sat}}{Pc}$; $P_{rn} = \frac{1 \ atm}{Pc}$; $T_r = \frac{T}{Tc}$; $T_{rn} = \frac{Tbn}{Tc}$
Rackett	$\bar{V}_L^{sat} = \bar{V}_c * Z_c{}^{(1-Tr)^{2/7}}$	$Zc = \frac{Vc}{\frac{RTc}{Pc}}$

DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS DE SUSTANCIAS PURAS.

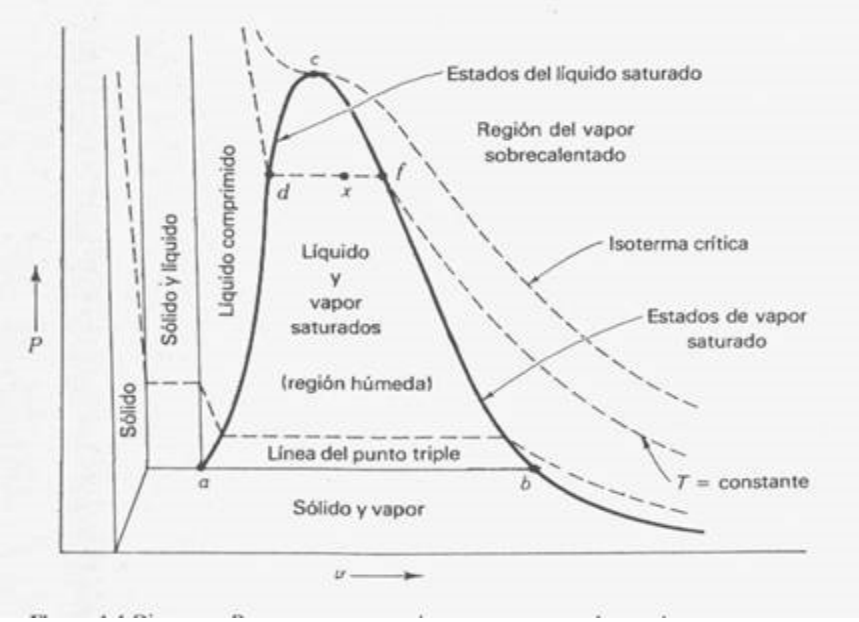


Figura 1. Bosquejo general del diagrama termodinámico Presión –Volumen-Temperatura (PVT) para una sustancia pura.

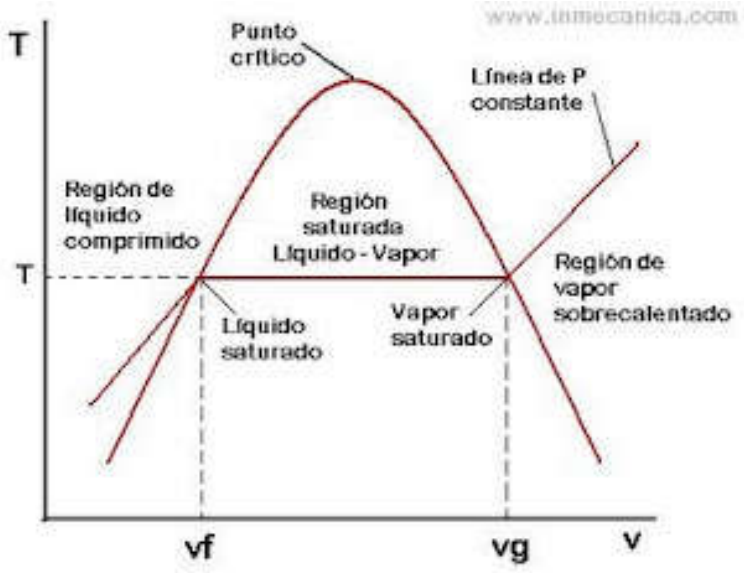


Figura 2. Bosquejo general del diagrama termodinámico Temperatura-Volumen-Presión (TVP) para una sustancia pura.

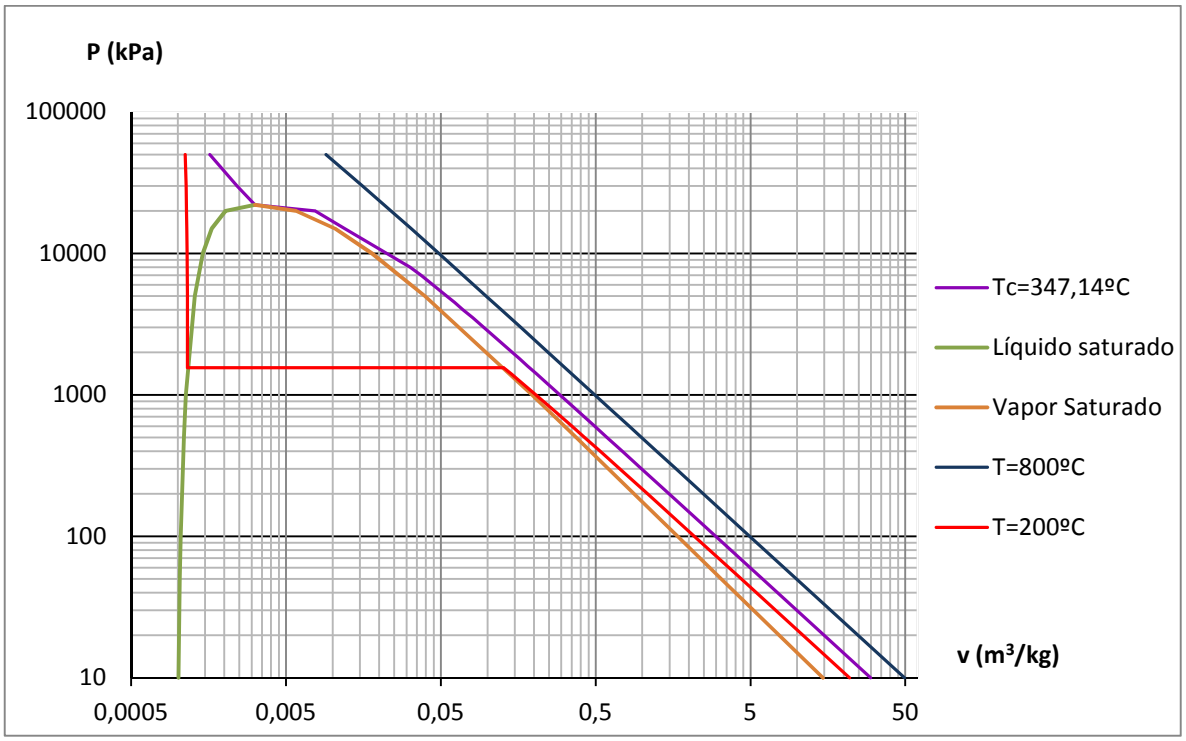


Figura 3. Diagrama PVT del agua, según datos experimentales de tablas termodinámicas.

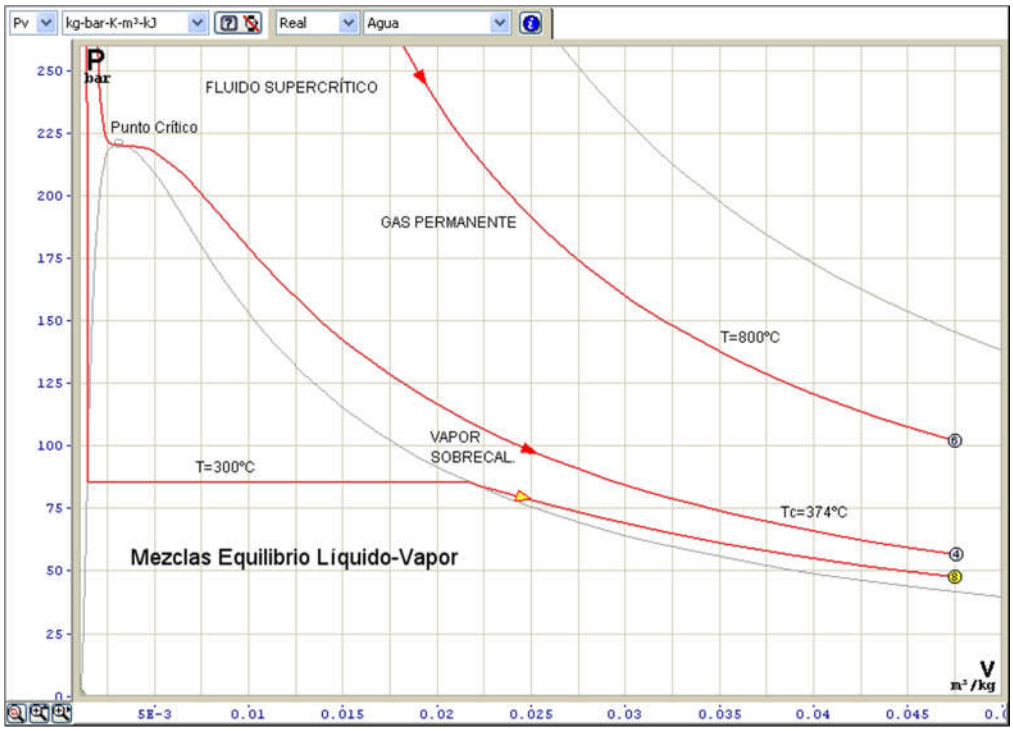


Figura 4. Comportamiento PVT del agua (generado por la aplicación "TermoGraf v5.7")

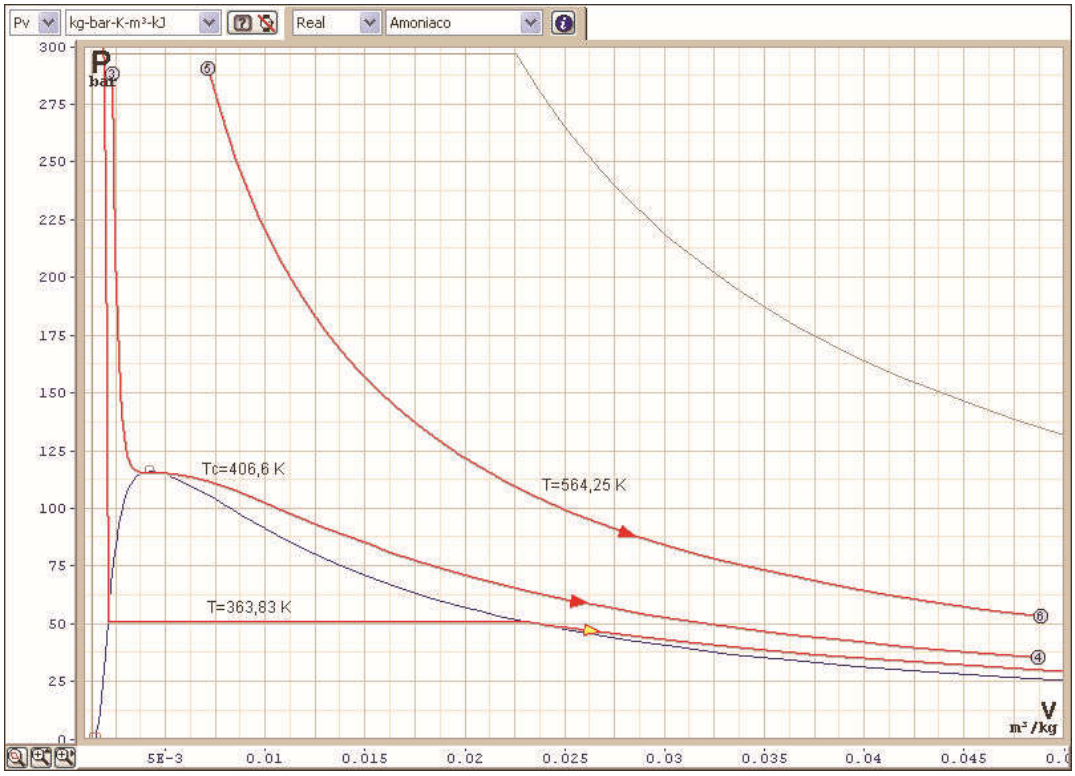


Figura 5. Diagrama PVT del amoníaco (generado por la aplicación "TermoGraf v5.7").

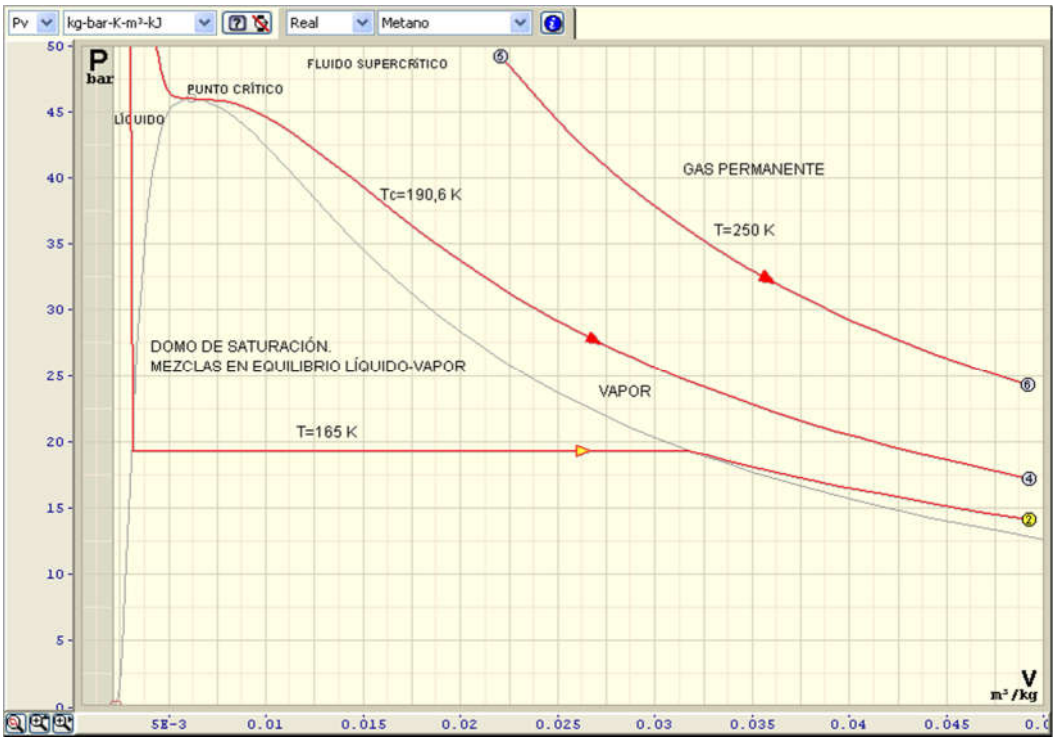


Figura 6. Diagrama PVT del metano (generado por la aplicación "TermoGraf v5.7").

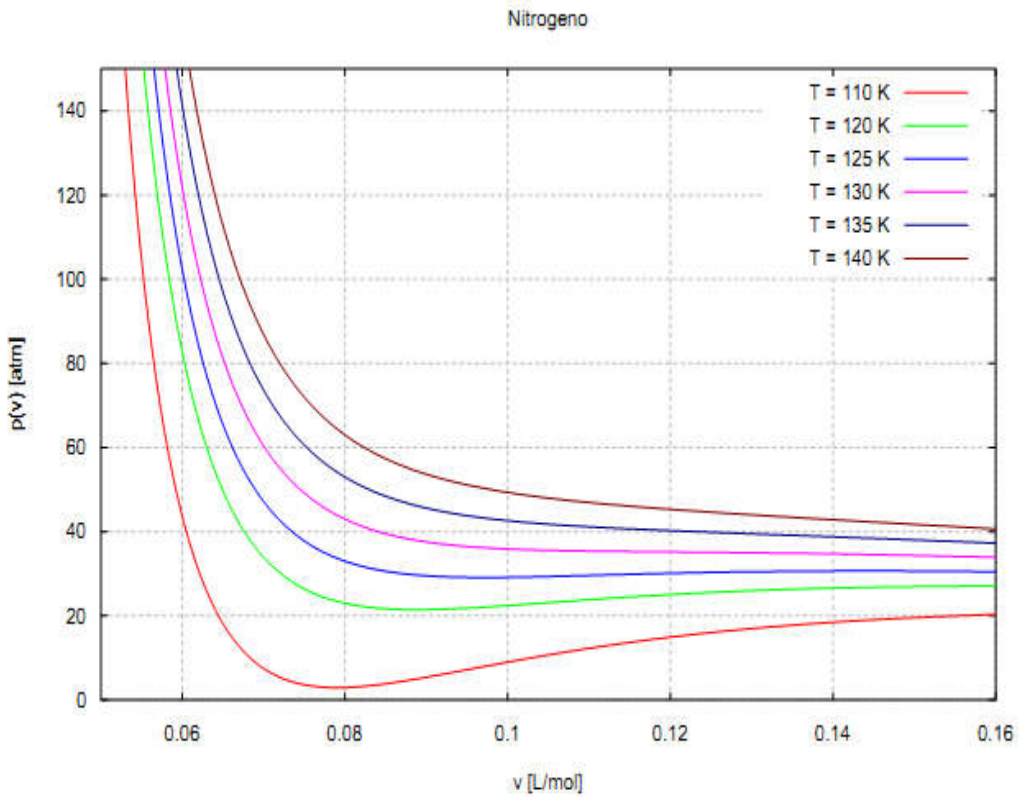


Figura 7. Isotermas de Van der Waals para el Nitrógeno.

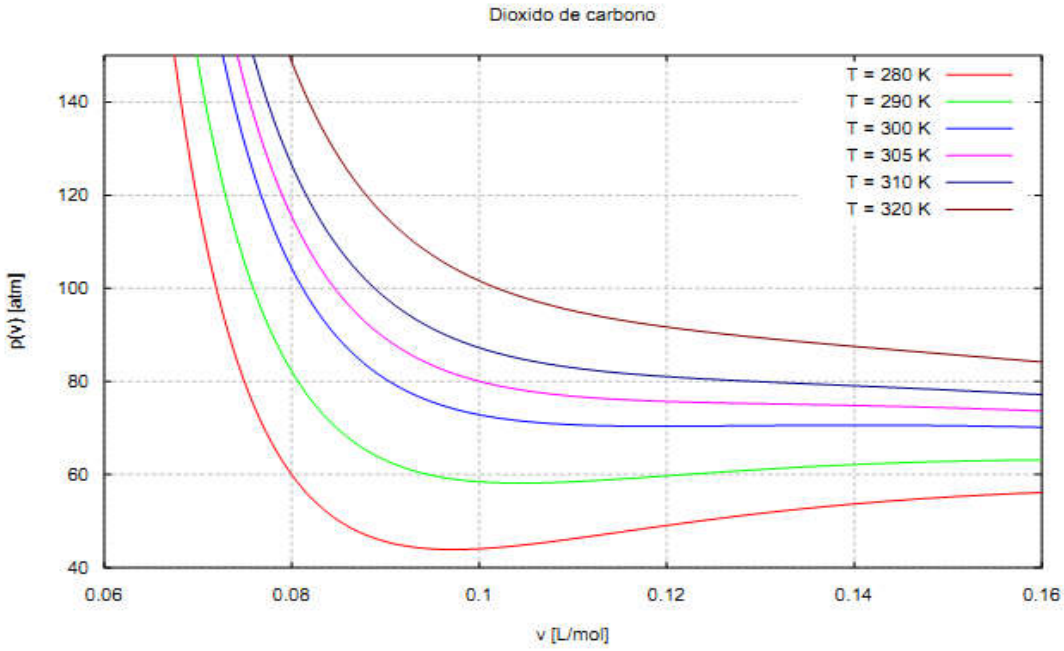


Figura 8. Isotermas de Van der Waals para el Dióxido de Carbono.

UNIDAD II: EQUILIBRIO DE FASES

A. ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Para resolver los siguientes ejercicios, emplee sólo la información suministrada en los enunciados y la ecuación de Clapeyron. Puede utilizar información adicional si la sustancia problema es agua.

1.- La presión de vapor del dietil éter líquido es 200 torr a 2,2°C y 400 torr a 17,9°C. Determine: a) El calor de vaporización para el rango mencionado de temperaturas. b) El punto de ebullición en un sitio cuya presión barométrica es 600 torr.

2.- El bromo líquido tiene una presión de vapor de 100 torr a 9,3ºC. Estime su punto de ebullición normal y compare su resultado con el valor tabulado. Hvap=30910 J/gmol.

3.- Estime la temperatura de cocción en una olla de presión cuya válvula está ajustada para abrirse cuando la presión interior supere en 1 atm a la presión exterior.

4.- El metanol tiene un calor de vaporización de 37,4 kJ/gmol a 64,7ºC (punto de ebullición normal). Determine la presión de vapor (torr) de dicho alcohol a 35ºC.

5.- Una sustancia pura presenta las siguientes propiedades físicas en su punto de ebullición normal (180 K): Hv=14,4 kJ/mol; V_L=115 cm^3/gmol; V_G=14,5 dm^3/gmol. Calcule la pendiente (dP/dT) según las ecuaciones de: (a) Clapeyron; (b) Clausius-Clapeyron. ¿Cuál es el % de error implicado?

6.- El análisis de los datos de presión de vapor reportados para el cianuro de hidrógeno (HCN) líquido (Perry: Manual del Ingeniero Químico), da como resultado la ecuación de Antoine que se muestra a continuación, válida desde -5,3ºC hasta 45,8ºC.

$$\log\left(\frac{P}{mmHg}\right) = 7{,}35035 \quad \frac{1221{,}02}{(T/ºC) + 247{,}12}$$

Calcule el punto de ebullición normal y el calor de vaporización normal. Compare sus resultados con los siguientes valores experimentales: Tbn=25,7ºC; Hvn=25,2 kJ/gmol.

7.- Un investigador midió en condiciones adecuadas la presión de vapor del SO_2 a diferentes temperaturas, obteniendo las relaciones que se muestran a continuación para el sólido y el líquido. Determine: a) la temperatura y presión en el punto triple; b) el calor de fusión. Compare los valores calculados en (a) y (b) con los tabulados.

$$(L \quad V): \text{Log}\,(P/kPa) = 7{,}4435 \quad \frac{1425{,}7}{(T/K)}$$

$$(S \quad V): \text{Log}\,(P/kPa) = 9{,}7165 \quad \frac{1871{,}3}{(T/K)}$$

8.- La presión de vapor del tetracloruro de carbono líquido es 10539 Pa a 290K y 74158 Pa a 340 K. La presión de vapor del sólido es 270 Pa a 232 K y 1092 Pa a 250 K. Calcule las entalpías de vaporización, sublimación y fusión para el CCl_4 en su punto triple. Justifique las aproximaciones realizadas.

9.- En una noche de invierno, se produjo una helada a -5 ºC que hizo que la presión de vapor del agua en la atmósfera bajase a 3 mm Hg. ¿Cuál sería la presión del agua en la atmósfera si la helada se hubiera producido a 30ºF?

10.- El naftaleno, $C_{10}H_8$, funde a 80°C. La presión de vapor del líquido es 10 torr a 85,8 °C y 20 torr a 101,7 °C, mientras que la del sólido es 1 torr a 52,6 °C. Bosqueje un diagrama de fases cualitativo para el naftaleno y determine:

a) Calor de vaporización del líquido entre 10 y 20 torr.
b) La presión de vapor en el punto de fusión.
c) Calor de sublimación y calor de fusión.
d) La temperatura del sólido si la presión de vapor ha de ser menor que 0,1 torr.

11.- Un hombre que pesa 80 kg está patinando sobre el hielo con unos patines que tienen un área de 20 mm^2. La temperatura del hielo es -2ºC. ¿Fundirá el hielo bajo los patines por el efecto de la presión? Dato Adicional: para el agua en su punto triple, los volúmenes de cada fase son: V_L=0,001000 m^3/kg; Vs=0,001091 m^3/kg.

12.- ¿Es posible que se produzca congelamiento en el mar a 500 m de profundidad?

13.- El punto de fusión normal de la paracloroanilina es 70°C. La presión de vapor a esa temperatura es 5 torr, y a 100°C es 20 Torr. Para el punto de fusión normal, el calor de transición vale 4,7 kcal/gmol, la densidad del sólido es 1,45 g/cm^3 y la densidad del líquido es 1,15 g/cm^3.

a) Calcule el calor molar de vaporización y el calor molar de sublimación.

b) Indique si el punto de fusión a 100 atm será superior o inferior a 70°C. Confirme su predicción calculándolo.

c) Calcule la temperatura del sólido si su presión de vapor es menor a 100 Pa.

14.- Las densidades [g/cm^3] del plomo sólido y líquido en su punto de fusión normal (327°C) son 10,94 y 10,65, respectivamente. Calcule la presión que debe aplicarse al plomo para aumentar su punto de fusión en 20°C. *Datos*: Hfus = 4,81 kJ/gmol; M = 207 g/gmol.

15.- El bismuto sólido es uno de los pocos metales que se expanden al solidificar. Determine su punto de fusión a 10132,2 kPa, si la temperatura de fusión normal es 543 K, el calor de fusión es 52,7 kJ/kg, y las densidades del Bi sólido y líquido son 9673 kg/m^3 y 10074 kg/m^3. Analice el resultado.

B.- CURVAS DE VAPORIZACIÓN

16.- Los siguientes datos de presión de vapor corresponden al n-butano líquido.

T/ºC	-85,7	-77,8	-68,9	-59,1	-52,8	-45,1	-31,2	-16,3	-0,5
P^v/torr	5	10	20	40	60	100	200	400	760

a) Construya las siguientes representaciones gráficas a escala: (P^v/torr) vs (T/ºC); log (P^v/torr) vs (T/ºC); log (P^v/torr) vs $\frac{1}{(T/K)}$.

b) Ubique los siguientes puntos gráficamente: (i) 1 kPa; -80ºC; (iii) 14 inHg, -20ºC; (ii) 80 mmHg, 230 K. ¿En qué estado de agregación se encuentra cada uno?

c) Ajuste los datos a una ecuación de la forma: log P^v = A - B/T. Verifique la ecuación obtenida calculando el punto de ebullición normal.

d) Calcule la entalpía de vaporización para el rango de temperaturas graficado, a partir de la ecuación hallada en (c). Compare este resultado con la entalpía de vaporización normal tabulada para el butano y analice la discrepancia.

17.- A continuación se muestran unos datos presión de vapor para el benceno y el metanol como líquidos puros.

Temperatura (ºC)	0	25	50	75	100
P^v (torr), C_6H_6	27,1	94,4	271	644	1360
P^v (torr), CH_3OH	29,7	122	404	1126	----

a) Construya las curvas de vaporización para cada compuesto según las siguientes representaciones gráficas: Figura 1: P^v/torr vs T/ºC; Figura 2: ln (P^v/torr) vs T/K; Figura 3: ln (Pv/Torr) vs $\frac{1}{(T/K)}$. Debe representar simultáneamente en cada figura ambas curvas.

b) Ajuste los datos de cada sustancia a ecuaciones de la forma: ln Pv = A- B/T. Verifique las ecuaciones calculando la presión de vapor a 25ºC para cada líquido.

c) Determine el punto de ebullición de normal para el benceno y el metanol utilizando la Figura 1. Compare los resultados con los valores experimentales.

18.- Complete la siguiente tabla y construya la curva de vaporización para el etanol desde su punto triple (t) hasta su punto crítico (c). Utilice los modelos matemáticos más adecuados para cada punto.

T/ºC	-112 (t)	-60	-31,3	25		100		200	(c)
P/kPa	4,3E-7		0,1333		101,32		1200		(c)
Log P									

*Utilizando la gráfica, determine la presión de vapor (mmHg) del etanol a 0ºC.

19.- Beattie y Marple (J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 1450) proponen la siguiente ecuación para la presión de vapor de 1-buteno en el intervalo de -75ºC a 125ºC.

$$\log\left(\frac{P}{atm}\right) = 5{,}47546 \quad \frac{1343{,}516}{(T/K)} \quad 167{,}551 \quad 10^{-5}(T/K)$$

a) Construya la curva de vaporización para el 1-buteno, log (P/atm) vs T/ºC, hasta el punto crítico (*). Nótese que para calcular la temperatura de saturación a una presión dada, requerirá plantear un método iterativo. Para valores fuera del rango de la ecuación indicada, utilice otros modelos que considere adecuados. Justifique su elección.

P/atm					1,0	5,0	10	20		*
T/ºC	-90	-75	-50	-30					125	*

b) Una muestra de 1-buteno se encuentra a 3 bar y 320ºF. Se enfría a presión constante hasta unos 18ºF por debajo del punto de burbuja; y finalmente se expande isotérmicamente hasta alcanzar la presión atmosférica. Represente este proceso en la Figura 1, definiendo cada estado y señalando los cambios de fase ocurridos.

C.- DIAGRAMAS DE FASES

Para las siguientes sustancias puras complete la respectiva tabla de datos. Utilice las propiedades físicas proporcionadas y las disponibles en el Manual de Tablas de Fisicoquímica. Justifique adecuadamente las consideraciones teóricas necesarias para utilizar las ecuaciones. Construya a escala el respectivo diagrama de fases y señale correctamente los puntos más importantes, así como cada fase.

20.- AMONÍACO

	SÓLIDO-VAPOR		TRIPLE	LÍQUIDO-VAPOR				CRÍTICO	SÓLIDO-LÍQUIDO	
T/ºC				-50		60				-75
P/mmHg	5	20			760		45000		760	
Log P										

<u>Propiedades Físicas.</u>

Densidad del Sólido (-79ºC) = 0,81 g/cm^3. **[5]**
Densidad del Líquido en su punto de Ebullición normal: 682 kg/m^3.

<u>Preguntas Adicionales.</u>

*Utilizando la ecuación de Clapeyron, calcule la entalpía de vaporización normal para el amoníaco. Compare el resultado obtenido con el valor experimental tabulado

21.- NITRÓGENO.

	SUBLIMACIÓN			TRIPLE	VAPORIZACIÓN				CRÍTICO	FUSIÓN	
T/K	40	50		63,18						63,20	
P/kPa			2,50	12,6	50	101,32	1000	2000		100	3000
Log P											

Propiedades físicas:

Densidad del líquido (punto de ebullición normal): 0,808 g/cm^3.

Ecuación de Antoine, $N_{2\,(líq)}$: $\ln(P^v/\text{mmHg}) = 14{,}9542 \quad \frac{588{,}72}{(T/K)-6{,}60}$ [$T_{mín}$: 54 K; $T_{máx}$: 90 K]

Preguntas Adicionales.

a) Estime las densidades del nitrógeno líquido y sólido en su punto triple.

b) Partiendo de la ecuación de Clapeyron, calcule el calor de vaporización normal.

c) Nitrógeno a 25 bar y -350ºF (i) se calienta isobáricamente a 100 K (ii); luego se expande isotérmicamente hasta 1000 mmHg (iii). Represente el proceso en el diagrama de fases.

22.- DIÓXIDO DE CARBONO.

	SÓLIDO-VAPOR					TRIPLE	LÍQUIDO-VAPOR				CRÍTICO	FUSIÓN		
T /ºC	-118	-105		-78,2	-69,1	-56,60	-40		0	20	31,0			
P/bar			0,20	1,013	2,026	5,185		25			73,825	10	50	100
Log P														

PROPIEDADES FÍSICAS.

- Densidad del líquido (a -20°C y 19,7 bar): 1032 kg/m^3.
- Densidad del sólido (punto triple): 1562 kg/m^3.
- Presión de vapor, CO_2 (l): $\text{Ln}(Pv/\text{bar}) = 10{,}83945 \quad \frac{1990{,}00\ K}{T}$

Preguntas Adicionales.

a). A partir de los datos de presión de vapor del CO_2(s), calcule el calor requerido para vaporizar 5 kg de hielo seco a -70ºC.

b). Calcule la entalpía de vaporización en el punto triple a partir de datos de presión de vapor. Emplee ese resultado para calcular la entalpía de vaporización a 0ºC, utilizando la correlación de Watson. Vukalovich y Altunin (1965) reportaron un valor de 231,8 kJ/kg para la entalpía de vaporización a 0ºC.

c). Un cilindro almacena CO_2 a 1160 psig y 25ºC (i). Se deja escapar parte de su contenido mediante una válvula, saliendo el CO_2 a una temperatura de -150ºF en un cuarto a presión atmosférica (ii). Con el tiempo, el CO_2 liberado alcanza el equilibrio térmico con los alrededores a 25ºC (iii). Represente detalladamente el proceso en el diagrama de fases.

23.- ÁCIDO ACÉTICO.

	SUBLIMACIÓN		TRIPLE	VAPORIZACIÓN.					CRÍTICO	FUSIÓN	
T/ºC	-10			45		140					
P/atm		0,00658			1,0		20	40		1,0	50
Log P											

Propiedades de punto triple.

*Temperatura: 289,75 K
*Presión de vapor: 9,1 mmHg.
*Densidad del líquido: 1,05 g/cm^3.
*Densidad del sólido: 1,10 g/cm^3.

Preguntas adicionales:

*Ácido acético a 50 bar y 480ºF (i) se enfría isobáricamente a 345 K (ii). Ubique en el diagrama de fases los puntos mencionados, señalando los estados de agregación, la trayectoria del proceso, la transición de fase (y el punto donde se produce). ¿Es posible lograr una fase condensada mediante una compresión isotérmica, partiendo del mismo estado inicial? Justifique su respuesta.

*Lea gráficamente la presión de vapor a 68ºF y 100ºC. Exprese el resultado en mmHg.

24.- ETILENO

Señale sobre este diagrama los procesos de evaporación, fusión, congelación, sublimación, deposición y una mezcla sólido-líquido.

	SUBLIMACIÓN		TRIPLE	VAPORIZACIÓN				CRÍTICO	FUSIÓN	
T/K	75		104,00				273		104,01	
P/atm		0,25E-3	1,1843E-3	0,50	1,0	15			1,0	50
Log P										

<u>Preguntas Adicionales.</u>

*Estime las densidades [kg/m^3] del etileno líquido y sólido en su punto triple.

*Etileno a 80 K y 0,600 mmHg (i) se calienta isobáricamente unos 50ºF (ii); para comprimirse luego isotérmicamente hasta 1200 psig (iii). Represente el proceso detalladamente en el diagrama de fases, indicando los estados de agregación y las transiciones de fases (incluyendo los puntos de intersección con las curvas de equilibrio).

*Lea gráficamente la presión de vapor para una temperatura de -30ºC.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Atkins. 2006. Physical Chemistry. 8º Ed. Oxford University Press.

[2] Avery. 1981. Cálculos superiores en Química Física. Reverté. España.

[3] Castellan. 1983. Physical Chemistry. 3º Ed. Addison-Wesley. USA.

[4] Levine. 2004. Fisicoquímica. Volumen I. 5º Ed. McGraw Hill. España.

[5] O'Connor. 1982. Química: Experimentos y Teorías. Reverté. España.

[6] Perry. 1996. Manual del Ingeniero Químico. Tomo I. 6º Ed. McGraw Hill. México.

[7] Reid; Prausnitz; Sherwood. (1977). The Properties of Gases and Liquids. 3º Ed. McGraw Hill. USA.

REFERENCIAS DIGITALES

*http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp

*www.vaxasoftware.com

*http://webbook.nist.gov/chemistry/

*http://ocw.upm.es/explotacion-de-minas/termodinamica-quimica-i/contenidos/General/problemas_cuerpos_puros.pdf

*http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/Serie_1_Equilibrio_Fisico_4535.pdf

*http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema_8.pdf

*http://www.fqgralparafarmacia.uns.edu.ar/archivos/Guia2.pdf

*http://materias.fi.uba.ar/6311/download/EquilibrioFases.pdf

*http://www.lenntech.es/periodica/elementos/bi.htm#ixzz1gOvCQlV7

ANEXOS

Curvas de vaporización

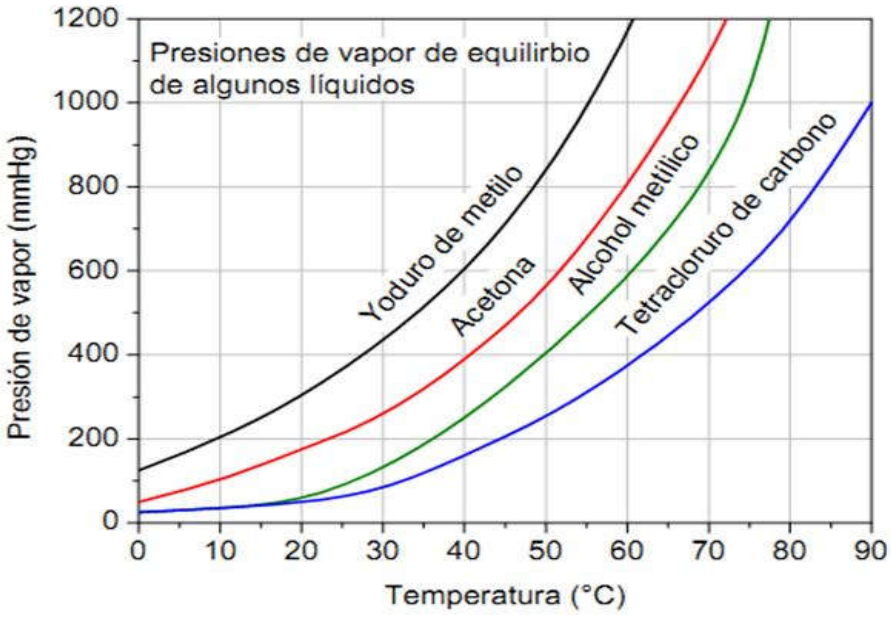


Figura 1. Presión de vapor en función de la temperatura para yoduro de metilo, acetona, metanol y tetracloruro de carbono.

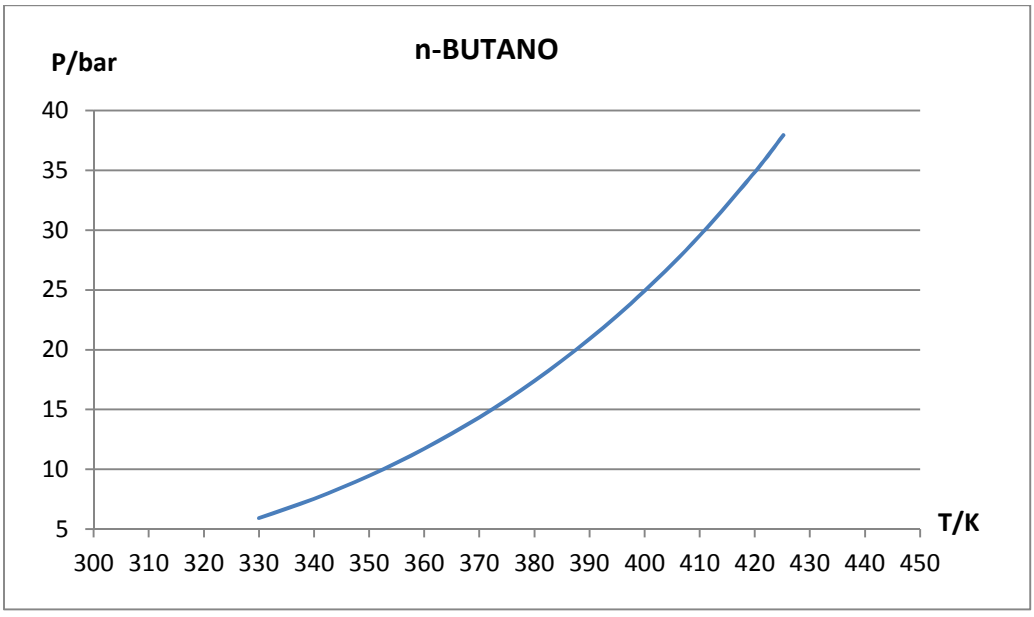


Figura 2. Curva de vaporización del n-butano, para presiones mayores a 5 bar hasta su punto crítico.

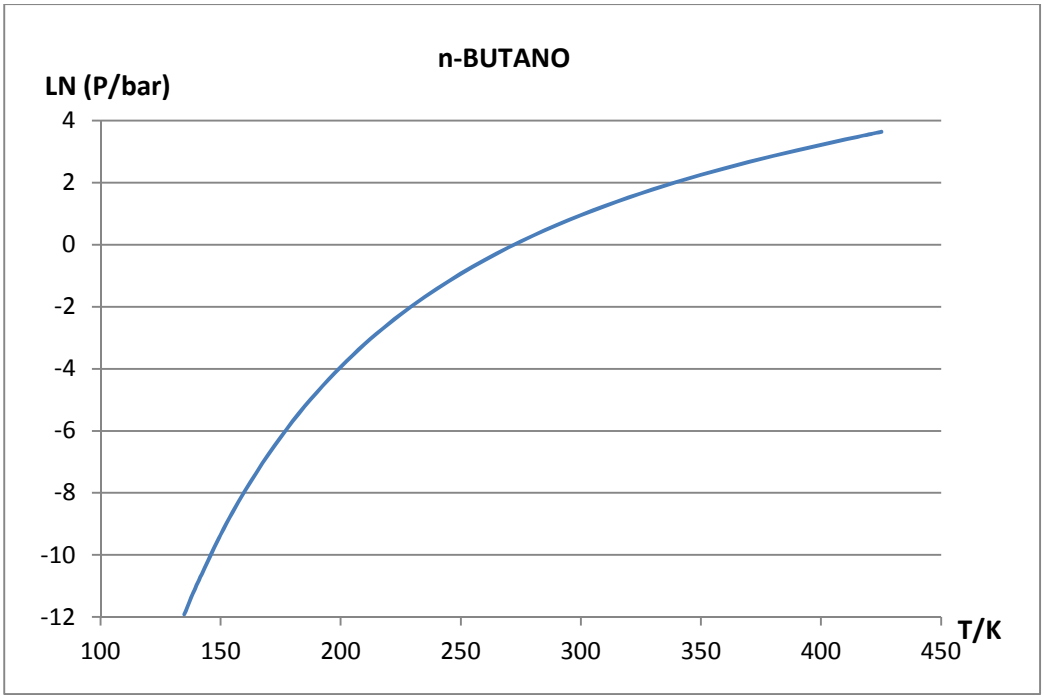


Figura 3. Curva de vaporización de n-butano, escala semilogarítmica.

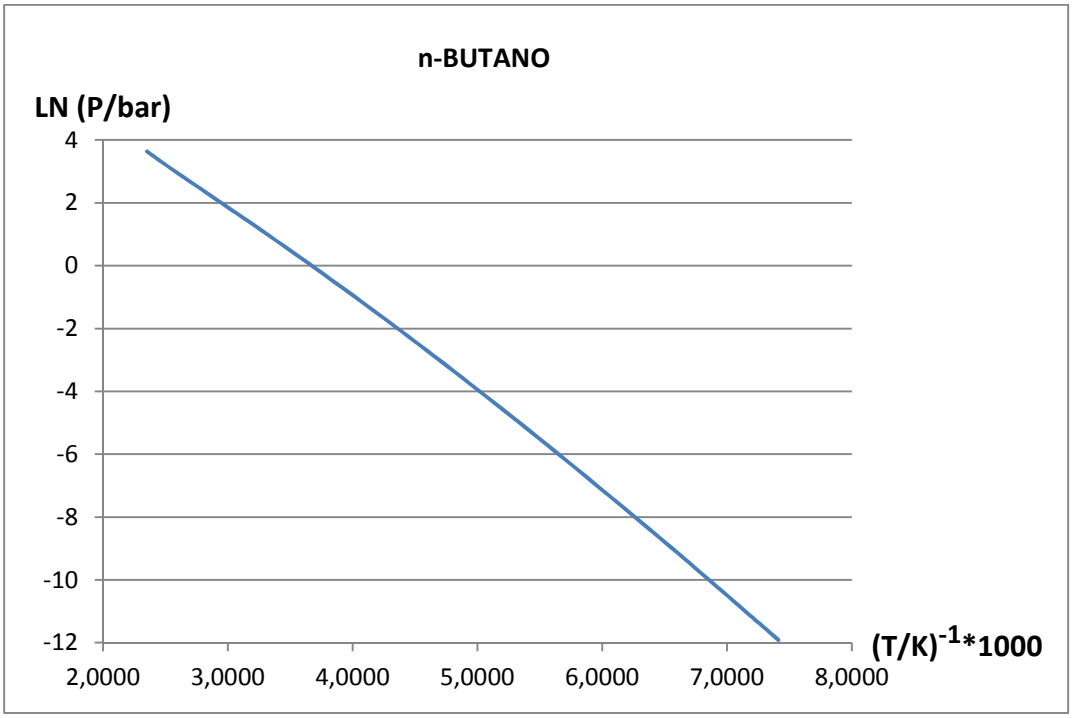


Figura 4. Curva de logaritmo natural de la presión de vapor en función del inverso de la temperatura absoluta, para n-butano

Curvas de entalpía de vaporización

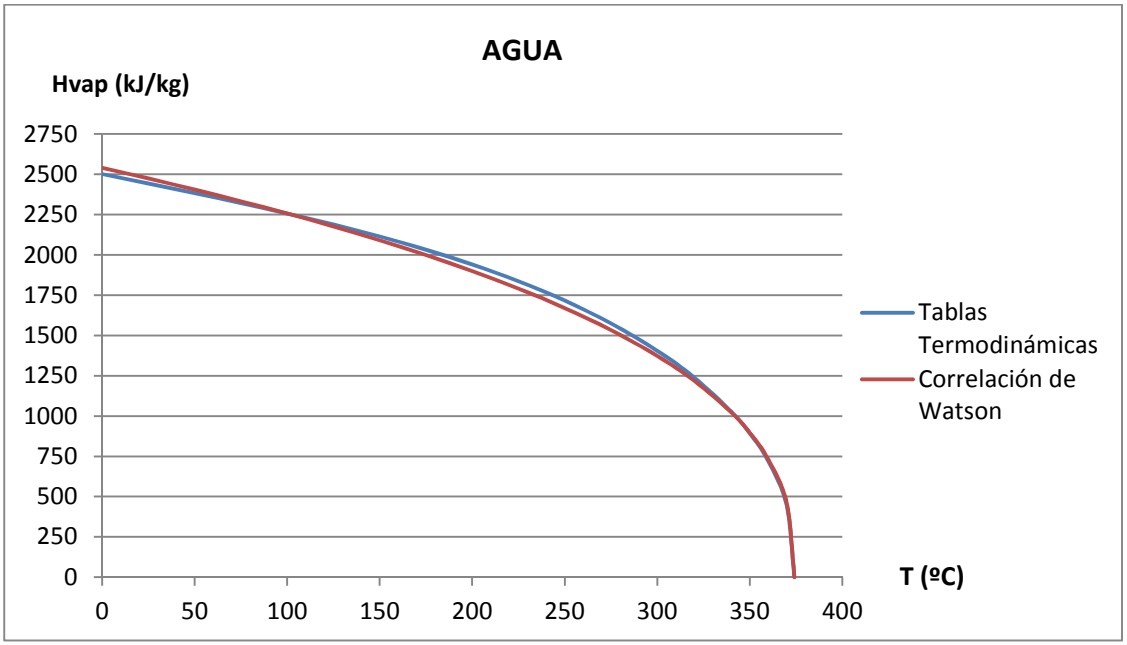


Figura 5. Curva de entalpía de vaporización para el agua.

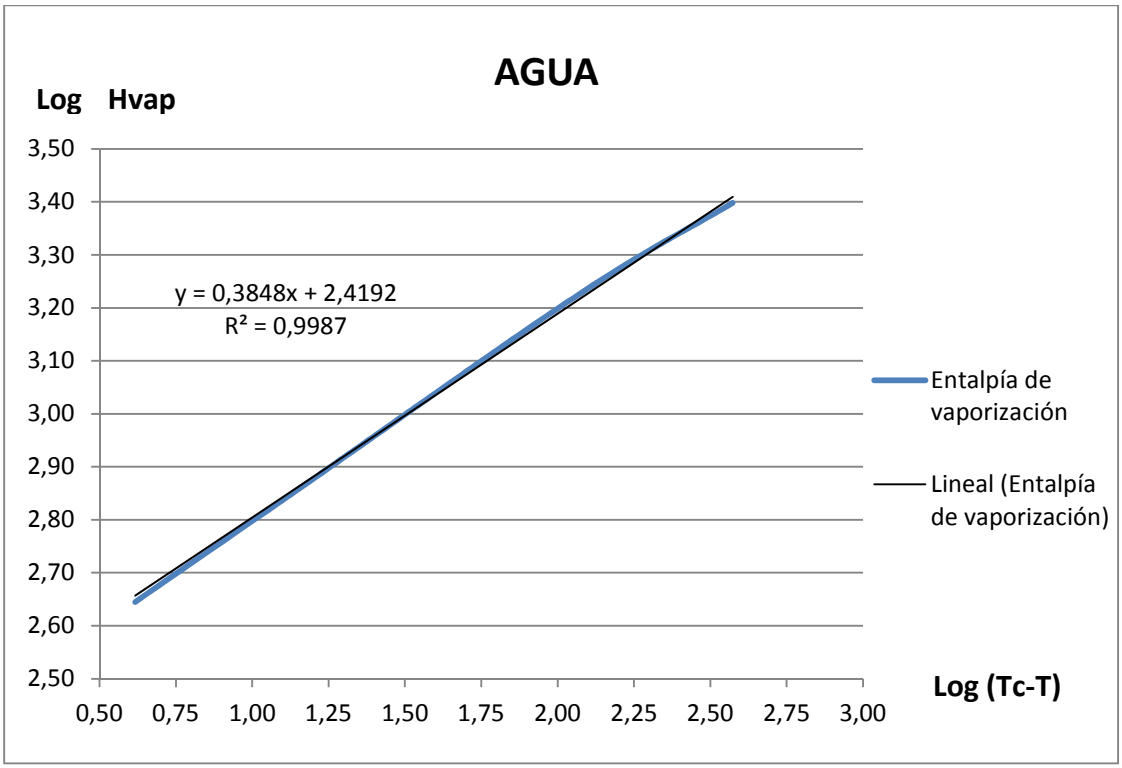


Figura 6. Curva de entalpía de vaporización para el agua, escala log-log.
(Las variables están expresadas en las mismas unidades de la Figura 5).

Diagramas de fases

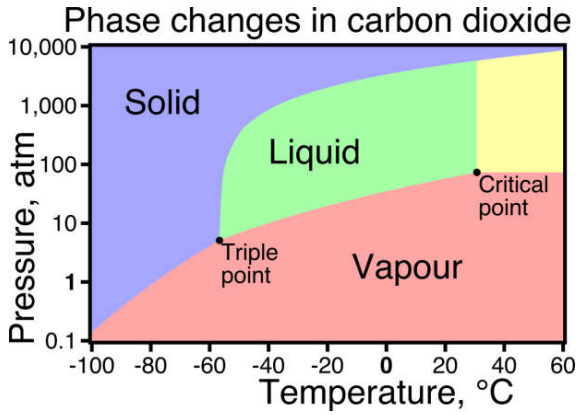
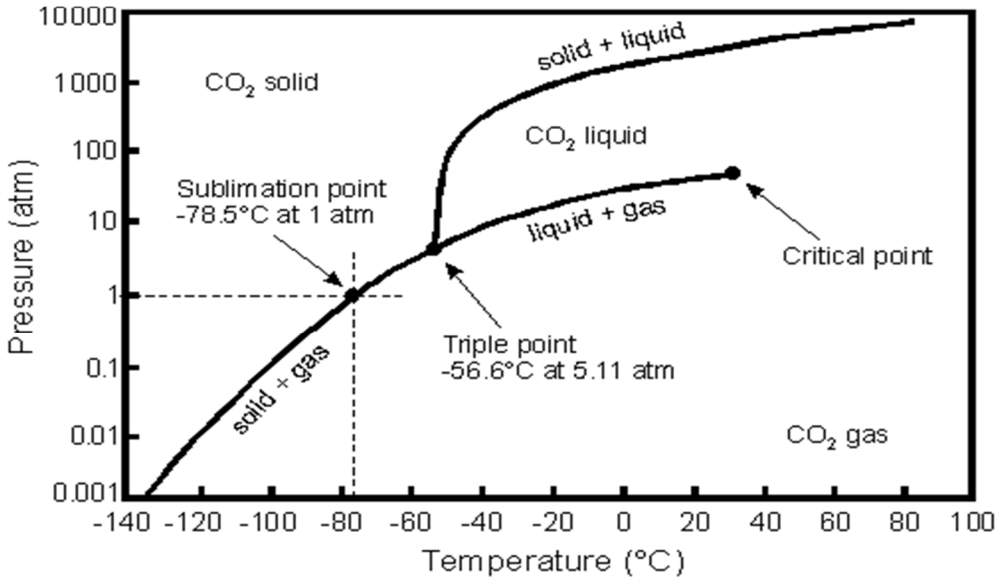


Figura 7. Diagrama de fases para el dióxido de carbono.



Pressure-Temperature phase diagram for CO_2.

Figura 8. Diagrama de fases detallado para el dióxido de carbono. Escala semilogarítmica.

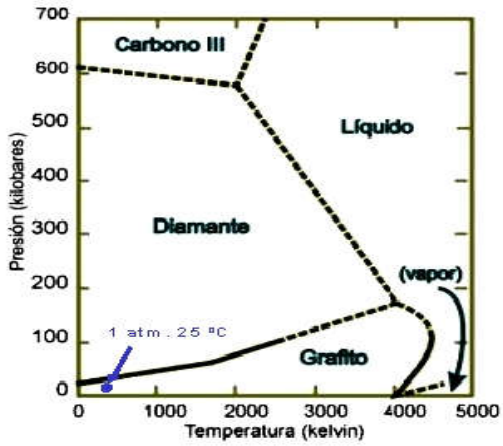


Figura 9. Diagrama de fases del carbono hasta 700 kbar y 5000 K.

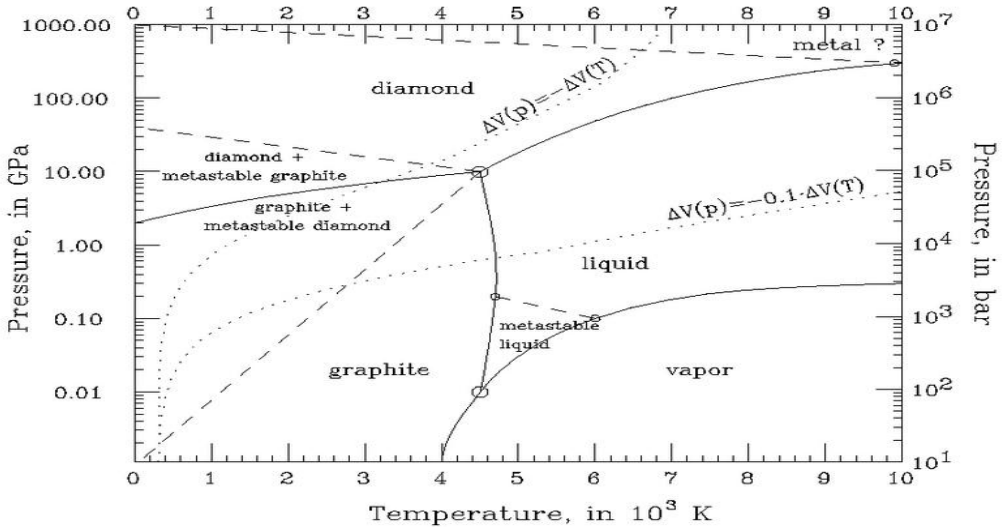


Figura 10. Diagrama de fases del carbono, hasta 10^7 bar y 10000 K. Escala semilog.

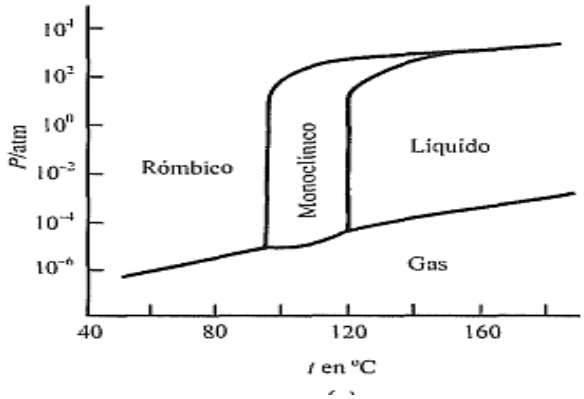


Figura 11.- Diagrama de fases del azufre, escala logarítmica, de 10^{-6} atm hasta 10^{+4} atm.

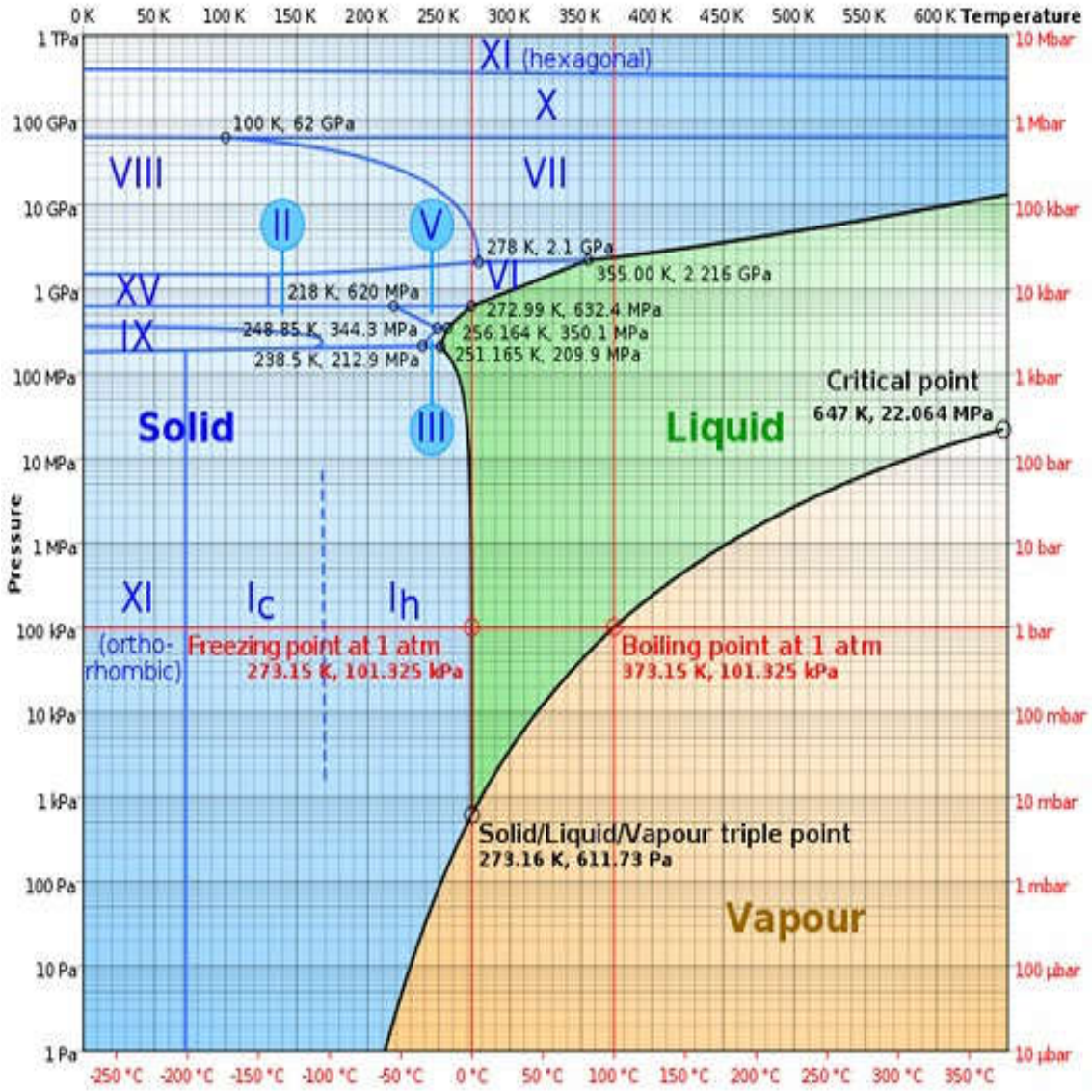


Figura 12.- Diagrama de fases para el agua hasta muy altas presiones, escala semi-logarítmica.

UNIDAD III: PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSPORTE

ECUACIONES

VISCOSIDAD

1. Ecuación de Chapman-Enskog. Gases a Baja densidad.

$$\mu^0 = 2{,}6692 \quad 10^{-5} \frac{\sqrt{M \quad T}}{\sigma^2 \quad \Omega_\mu}$$

μ^0	T	M	σ
[poise]=[g*cm^{-1}*s^{-1}]	[K]	[g/gmol]	[Å]

2. Ecuación de Wilke-Chang: $\mu^0{}_{\text{mezcla}} = \frac{\Sigma\,(y_i\sqrt{M_i}\ \ \mu^0{}_i)}{\Sigma\,(y_i\sqrt{M_i})}$

3. Correlación de Watson-Uyehara:

$$\mu_c = \frac{7{,}70 \quad \sqrt{M} \quad Pc^{2/3}}{Tc^{1/6}}$$

μ_c	Tc	M	Pc
[μpoise]=[10^{-6} poise]	[K]	[g/gmol]	[atm]

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

4. Ecuación de Chapman-Enskog: Gases monoatómicos, baja densidad.

$$k^0 = 1{,}9899 \quad 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \quad \Omega_k}$$

k^0	T	M	σ
[cal*cm^{-1}*s^{-1}*K^{-1}]	[K]	[g/gmol]	[Å]

5. Ecuación de Eucken: Gases poliatómicos, baja densidad.

$$k^0 = \left(\frac{\mu^0}{M}\right) \quad (\overline{Cp}^0 + \frac{5}{4}R) = \mu^0 \quad (\widehat{Cp}^0 + \frac{5}{4}R/M)$$

k^0	μ^0	M	$\overline{Cp}^0$	$\widehat{Cp}^0$	R
[W*cm^{-1}*K^{-1}]	[poise]=[g*cm^{-1}*s^{-1}]	[g/gmol]	[J*gmol^{-1}*K^{-1}]	[J*g^{-1}*K^{-1}]	[J*gmol^{-1}*K^{-1}]

6. Ecuación de Wilke-Chang: $k^0{}_{\text{mezcla}} = \frac{\Sigma\,(y_i\sqrt{M_i}\ \ k^0{}_i)}{\Sigma\,(y_i\sqrt{M_i})}$

7. Difusividad Térmica: $\alpha_T = \frac{k}{\bar{\rho}\ \overline{Cp}} = \left(\frac{k}{\overline{Cp}}\right) \quad \overline{V}$

DIFUSIVIDAD MÁSICA

8. Ecuación de Chapman-Enskog.

$$D_{AB} = 0{,}0018583 \quad \frac{\sqrt{T^3 \quad (\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})}}{P \quad \sigma^2 \quad \Omega_{D_{AB}}}$$

D_{AB}	T	M	P	σ
[cm²/s]	[K]	[g/gmol]	[atm]	[Å]

9. Método de Corrección de Presión y Temperatura.

$$\frac{D_{AB2}}{D_{AB1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \quad \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad \left(\frac{\Omega_{D_{AB1}}}{\Omega_{D_{AB2}}}\right)$$

10. Difusividad de un soluto en una mezcla gaseosa.

$$D_{A-m} = \frac{1}{\frac{y_i}{D_{A-i}} + \frac{y_j}{D_{A-j}} + \frac{y_k}{D_{A-k}}}$$

11. Parámetros de Lenard-Jones para sistema binario.

$$*\epsilon_{AB}/k = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_A}{k}\right) \quad (\frac{\epsilon_B}{k})} \rightarrow \text{Promedio Geométrico.}$$

$$*\sigma_{AB} = (1/2)*(\sigma_A + \sigma_B) \rightarrow \text{Promedio Aritmético.}$$

LEYES DE TRANSPORTE

12. Ley de Newton. Transferencia de cantidad de movimiento: $\tau_{zx} = \quad \mu \quad \frac{\partial v_x}{\partial z}$

13. Ley de Fourier. Transferencia de calor por conducción: $Q_x = \quad k_T \quad A_x \quad \frac{\partial T}{\partial x}$

14. Ley de Fick. Transferencia de masa: $J_{AB} = \quad D_{AB} \quad \frac{\partial c_A}{\partial z}$

CAMBIO DE ENTALPÍA

15. Definición de la capacidad calorífica molar a presión constante: $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = \overline{Cp}$

PROBLEMAS PROPUESTOS

A. GASES. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

1. Determine la viscosidad cinemática de un vapor a 580 K y 2,5 MPa que contiene 15% en benceno, 20% en tolueno y el resto de ciclohexano (% peso). Emplee los siguientes métodos y compare los resultados obtenidos.

a) Ecuación de Chapman-Enskog (μ^0); correlación gráfica ($u^{\#}$).

b) Nomograma (μ^0); correlación gráfica ($u^{\#}$).

c) Correlación gráfica (μ_r).

2. Metano a 1 atm y 0ºC se comprime isotérmicamente a 1 MPa. Determine el cambio porcentual para μ, ν. Discuta el resultado.

3. Para los siguientes gases puros, estime:

a) La conductividad térmica a bajas presiones (k^0), a la temperatura dada, usando la ecuación de Eucken. Compare el resultado obtenido con el valor experimental de k^0.

Sustancia	**T [ºF]**	**k^0 $\left[\frac{BTU}{ft\ h\ ^oF}\right]$**
Aire	572	0,0265
Hidrógeno	212	0,129
Oxígeno	122	0,0164
Metano	32	0,0215
Vapor de agua	932	0,0441

b) La conductividad crítica, empleando una correlación gráfica apropiada y la data experimental. Contraste el valor estimado con el kc registrado en la tabla B-1.

4. Hallar la difusividad térmica para la mezcla del problema (**1**).

5. En un proceso industrial de síntesis de ciclohexano por hidrogenación catalítica del benceno, se alimenta una mezcla de benceno e hidrógeno a un reactor, saliendo del mismo una corriente gaseosa (compuesta principalmente por ciclohexano, así como hidrógeno y trazas de benceno), que posteriormente ingresa a un condensador. El reactor se mantiene a 25 atm y 250ºC. Si en la corriente de salida fluyen 8300 lbm/h de C_6H_{12} y 50 lbm/h de H_2, para un caudal total de 125 lbmol/h, determine la viscosidad cinemática y la difusividad térmica para dicha corriente.

$Cp_{@25\ atm}$ [J/gmol*K]		
Componente	**250ºC**	**580 K**
Benceno	166,7	166,8
Ciclohexano	238,3	235,1
Tolueno	---	216,8

6. A una torre despropanizadora ingresa una alimentación de una mezcla de hidrocarburos. Por el tope de la torre sale una corriente a razón de 460 lbmol/h, conformada por propano, n-butano, n-pentano. El flujo de salida de n-pentano es 0,70 lbmol/h y la relación propano/n-butano es 70:30 molar. Si las condiciones en el tope de la torre son 180 psia y 240ºF, estime la viscosidad absoluta [Pa*s] y cinemática [ft^2/h] de la mezcla de salida.

7. El número de Prandlt (Pr) es un número adimensional que relaciona la difusión de cantidad de movimiento y la difusividad térmica, según: $Pr = v/\alpha_T$. Determine su valor para un gas que contiene 2,5% m/m He, 60% m/m Ar y el resto de Ne. P=5 bar. T=200 K.

Dato Adicional: Cp=5/2 R (para gases monoatómicos).

8. Una mezcla de hidrocarburos contiene 45% C_3H_8, 25% de CH_4 y el resto de C_2H_6 (% peso). Estime su viscosidad cinemática y difusividad térmica a 50 bar y 350ºF.

50 bar, 350ºF	
Componente	Cp [J/gmol*K]
CH_4	45,9
C_2H_6	79,4
C_3H_8	125,0

9. Una corriente de gas de proceso a 500ºC debe enfriarse rápidamente a 360ºC. La corriente presenta la siguiente composición molar: 40% de benceno, 30% de tolueno, 10% de metano y 20% de hidrógeno. Para el diseño de una tubería adecuada, se requiere conocer la viscosidad cinemática y la difusividad térmica del gas de proceso para ambas temperaturas, si la presión se mantiene constante a 40 bar. Desprecie la desviación de la idealidad para el Cp del H_2 y el CH_4 a las condiciones de operación.

40 ATM		
Compuesto	Cp [J/gmol*K]	
	360ºC	500ºC
Benceno	182,9	193,0
Tolueno	246,5	236,9

10. Un cilindro de 10 ft^3 contiene 20 lbm de propileno y 10 lbm de etileno, a una temperatura de 400ºF. Determine la viscosidad cinemática y conductividad térmica para el gas a las condiciones de almacenamiento.

11. Calcule la viscosidad cinemática y difusividad térmica para un gas que posee un 40% en peso de CO_2 y el resto de SO_2, a 550ºF y 60 atm.

60 ATM, 550ºF	
Compuesto	Cp [J/gmol*K]
CO_2	49,32
SO_2	56,54

12. Se tiene una mezcla de n-octano y n-heptano a 520ºF y 15 atm. Su composición es tal que μ_c=256 μpoise. Determine su viscosidad cinemática y conductividad térmica.

13. Determine la difusividad másica para cada uno de los siguientes sistemas binarios gaseosos, a las condiciones especificadas. Emplee:

a) Ecuación de Chapman-Enskog.

b) Corrección de Presión y Temperatura, a partir de una difusividad conocida.

Compare los resultados según (a) con los obtenidos según (b). Discútase.

A/B	T	P
N_2/O_2	212ºF	180 psia
CO_2/CH_4	500 K	3,0 bar
NH_3/N_2	500ºC	10 atm
O_2/C_2H_4	310 K	1,5 MPa
CH_4/H_2	25ºC	5 kgf/cm^2
CO/O_2	400ºR	150 psia
N_2/H_2	600 K	15 bar

14. Determine la difusividad másica para cada uno de los siguientes sistemas binarios gaseosos, a presión atmosférica y la temperatura indicada. Compare el valor obtenido con el resultado experimental.

A/B	T (ºC)	D_{AB} (cm^2/s)
H_2/C_6H_6	38,1	0,404
H_2/EtOH	67	0,586
Aire/NH_3	0	0,198
H_2O/CO_2	34,3	0,202
H_2/SO_2	50	0,61

*Datos experimentales de: **Geankoplis**. (1998). Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. Capítulo 6: Principios de transferencia de masa. Editorial CECSA. 3ra Edición. México.

15. Estime la difusividad másica [**ft^2/h**] de trazas de H_2S en un gas natural con la siguiente composición molar: 75% metano, 15% etano y el resto de propano. Presión: 1000 psia; Temperatura: 200ºF.

16. Determine la difusividad másica del vapor de agua en el aire, a presión atmosférica, para las siguientes temperaturas: a) 15ºC; b) 35ºC; c) 50ºC. Discútase.

17. Estudie la difusividad másica del monóxido de carbono en exceso de vapor de agua a 1200ºF para las siguientes presiones: a) 30 psig; b) 85 psig; c) 135 psig. Discútase.

18. El número de Schmidt (Sc) es un parámetro adimensional que relaciona la transferencia simultánea de cantidad de movimiento y masa, según: $Sc = \nu/D_{AB}$. Estime su valor para una mezcla equimolar de Ar y He a 6 atm y 15ºC.

Tabla 3.3 Constantes del potencial 6 – 12 de Lennard – Jones

Molécula	Nombre del compuesto	$\sigma x10^{10}$,m	ε_μ/k_B, K	Molécula	Nombre del compuesto	$\sigma x10^{10}$,m	ε_μ/k_B, K
A	Argon	3.542	93.3	*iso-C_4H_{10}*	Isobutano	5.278	330.1
He	Helio	2.551 *	10.22	$C_2H_5O\ C_2H_5$	Eter Etílico	5.678	313.8
Kr	Krypton	3.655	178.9	$CH_3COOC_2H_5$	Acetato de Etilo	5.205	521.3
Ne	Neón	2.820	32.8	n-C_5H_{12}	n-Pentano	5.784	341.1
Xe	Xenón	4.047	231.0	$C(CH_3)_4$	2,2-Dimetilpropano	6.464	193.4
Aire	Aire	3.711	78.6	C_6H_6	Benceno	5.349	412.3
AsH_3	Arsina	4.145	259.8	C_6H_{12}	Ciclohexano	6.182	297.1
BCl_3	Cloruro de Boro	5.127	337.7	n-C_6H_{14}	n-Hexano	5.949	399.3
BF_3	Fluoruro de Boro	4.198	186.3	Cl_2	Cloro	4.217	316.0
$B(OCH_3)_3$	Metil borato	5.503	396.7	F_2	Fluor	3.357	112.6
Br_2	Bromo	4.296	507.9	HBr	Acido Bromhídrico	3.353	449
CCl_4	Tetracloruro de Carbono	5.947	322.7	HCN	Acido Cianhídrico	3.630	569.1
CF_4	Tetrafluoruro de Carbono	4.662	134.0	HCl	Acido Clorhídrico	3.339	344.7
$CHCl_3$	Cloroformo	5.389	340.2	HF	Acido Fluorhídrico	3.148	330
CH_2Cl_2	Dicloruro de metilo	4.898	356.3	HI	Acido Yodhídrico	4.211	288.7
CH_3Br	Bromuro de metilo	4.118	449.2	H_2	Hydrógeno	2.827	59.7
CH_3Cl	Cloruro de metilo	4.182	350	H_20	Agua	2.641	809.1
CH_3OH	Metanol	3.626	481.8	H_20_2	Peróxido de Hidrógeno	4.196	289.3
CH_4	Metano	3.758	148.6	H_2S	Acido Sulfhídrico	3.623	301.1
CO	Monóxido de Carbono	3.690	91.7	Hg	Mercurio	2.969	750
COS	Sulfuro de Carbonilo	4.130	336.0	$HgBr_2$	Bromuro de Mercurio	5.080	686.2
CO_2	Dióxido de Carbono	3.941	195.2	$HgCl_2$	Cloruro de Mercurio	4.550	750
CS,	Disulfuro de Carbono	4.483	467	HgI_2	Yoduro de Mercurio	5.625	695.6
C_2H_2	Acetileno	4.033	231.8	I_2	Yodo	5.160	474.2
C_2H_4	Ethileno	4.163	224.7	NH_3	Amoníaco	2.900	558.3
C_2H_6	Etano	4.443	215.7	NO	Oxido Nítrico	3.492	116.7
C_2H_5Cl	Cloruro de Etilo	4.898	300	NOCl	Cloruro de Nitrosilo	4.112	395.3
C_2H_5OH	Etanol	4.530	362.6	N_2	Nitrógeno	3.798	71.4
C_2N_2	Cianógeno	4.361	348.6	N_2O	Oxido Nitroso	3.828	232.4
CH_30CH_3	Eter Metílico	4.307	395.0	O_2	Oxígeno	3.467	106.7
CH_2CHCH_3	Propileno	4.678	298.9	PH_3	Fosfina	3.981	251.5
CH_3CCH	Metilacetileno	4.761	*251.8*	SF_6	Hexafluoruro de azufre	5.128	222.1
C_3H_6	Ciclopropano	4.807	248.9	SO_2	Dióxido de Azufre	4.112	335.4
C_3H_8	Propano	5.118	237.1	SiF_4	Tetrafluoruro de Silicio	4.880	171.9
n-C_3H_70H	Alcohol n-Propílico	4.549	576.7	SiH_4	Hidruro de Silicio	4.084	207.6
CH_3COCH_3	Acetona	4.600	560.2	$SnBr_4$	Bromuro estánico	6.388	563.7
CH_3COOCH_3	Acetato de Metilol	4.936	469.8	UF_6	Hexafluoruro de Uranio	5.967	236.8
n-C_4H_{10}	n-Butano	4.687	531.4				

*Tomado de Svehla, reporte técnico R – 132 NASA 1962. El conjunto de parámetros de Lennard Jones para un compuesto dado no es único, por lo cual es muy importante usar valores consistentes de estos parámetros sin asombrarse por las diferencias que puedan surgir entre diversos investigadores. http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4090013/Links/PDF/cap_3.pdf

De no estar disponibles los valores de σ ; ε/k, utilice las siguientes correlaciones. P=atm, T=K, V=cm^3/gmol, σ=A, ε/k=K. Bird; Stewart; Lightfoot. Fenómenos de Transporte. Editorial Reverté.

*$\sigma=0{,}841*Vc^{1/3}=2{,}44*(Tc/Pc)^{1/3}=1{,}166*Vb^{1/3}$.

*$\varepsilon/k = 0{,}77*Tc=1{,}15*Tbn=1{,}92*Tfn$.

B. LEY DE FOURIER. TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONDUCCIÓN

*****Problemas tomados de: Cengel. **Termodinámica**. McGraw Hill. 2da Edición. México.

19. Las superficies interna y externa de una pared de ladrillos de 5 m x 6 m y de 30 cm de espesor y conductividad térmica de 0,69 W/(m*ºC) se mantienen a temperaturas de 20ºC y 5ºC respectivamente. Determine la tasa de transferencia de calor a través de la pared, en W. ***Respuesta***: $Q = 1035\ W$.

20. Las superficies interior y exterior de una ventana de vidrio de 0,5 cm de espesor y 2 m x 2 m en el invierno están a 10ºC y 3ºC, respectivamente. Si la conductividad térmica del vidrio es 0,78 W/(m*ºC), determine la cantidad de pérdida de calor, en kJ, a través del vidrio durante 5 h. ¿Cuál sería su respuesta si el grueso del vidrio fuera 1 cm? ***Respuestas***: Q=78624 kJ (espesor de 0,5 cm).

21. Las dos superficies de una placa de 2 cm de espesor se mantienen a 0ºC y 100ºC, respectivamente. Si el calor se transfiere a través de la placa a una tasa de 500 W/m^2, determine su conductividad térmica. ***Respuesta***: k=0,1 W/(m*ºC)

C. CAMBIO DE ENTALPÍA: CALOR SENSIBLE

*Suponga **presión atmosférica** y la ausencia de cambios de fase.*

22. Calcule la cantidad de calor [**cal**] que debe añadirse a una muestra de 5 lbm de metano a 10ºC, si quiere elevar su temperatura en 54ºF.

23. Se tiene vapor de agua saturado, y se calienta hasta su temperatura crítica. Determine el cambio de entalpía específica [kJ/kg].

24. Determine el calor requerido [$\frac{\boldsymbol{BTU}}{\boldsymbol{lbm}}$] para calentar los siguientes líquidos puros, desde 25º C hasta ebullición: a) Agua; b) Etanol; c) Benceno; d) Tolueno; e) n-hexano.

25. A la sección del evaporador de un acondicionador tipo ventana ingresa aire de forma permanente a 27ºC a una razón de flujo volumétrico de 12 m^3/min, saliendo a una temperatura de 10,8º C. Determine la tasa de transferencia de calor del aire. **Respuesta**: 226,5 kJ/min. (Adaptado de: Cengel. **Termodinámica.** 2da. Edición).

D. LÍQUIDOS. PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSPORTE

Los líquidos constituyen un estado de agregación de la materia más ordenado que la fase gaseosa. Sus moléculas están más compactas, de forma que su densidad es mucho más cercana a la fase sólida que a la fase gaseosa. Muchas de sus propiedades físicas presentan un comportamiento intermedio al de ambas fases. Para esta unidad, se estudiarán la densidad, la conductividad térmica, la viscosidad y la difusividad de los líquidos puros.

1. DENSIDAD. VOLUMEN ESPECÍFICO

Una aproximación muy utilizada en ingeniería es considerar a los líquidos como fluidos incompresibles: sus propiedades físicas no varían por efectos de la presión. A falta de datos termodinámicos más exactos para el líquido comprimido, puede aproximarse su densidad a la del líquido saturado a la temperatura de trabajo. No obstante, esta consideración implica un error apreciable a grandes presiones. En estos casos, surge la necesidad de utilizar una ecuación para los líquidos, que considere el efecto tanto de la temperatura como de la presión sobre el volumen. A continuación se explican algunos métodos para calcular la densidad de los líquidos.

1.1. Ecuación Térmica de Estado para Líquidos. Coeficientes Térmicos.

Utilizando derivadas parciales, se plantea una ecuación diferencial que exprese el cambio total de volumen, producido por una variación de la temperatura y de la presión:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad dP \qquad \frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad dT + \frac{1}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad dP$$

Aquí se definen los coeficientes térmicos: **α**, *coeficiente isobárico de expansión volumétrica*; **β**, *coeficiente isotérmico de compresibilidad*. Los valores de α, β se encuentran tabulados en la bibliografía para diversos líquidos, y son prácticamente constantes para un rango determinado de presión y temperatura. Cabe destacar que todos los autores concuerdan en la definición de los coeficientes, pero divergen en los símbolos griegos asignados. *Para efectos de este curso, se mantendrá esta nomenclatura.*

$$\boxed{\alpha = \left(\frac{1}{V}\right) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \quad \left(\frac{1}{\rho}\right) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P}$$ → Coeficiente Isobárico de Expansión.

$$\boxed{\beta = \quad \left(\frac{1}{V}\right) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{1}{\rho}\right) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T}$$ → Coeficiente Isotérmico de Compresibilidad.

Sustituyendo los coeficientes en la ecuación diferencial e integrando, se obtiene la **Ecuación Térmica de Estado para Líquidos**:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \alpha \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{dT} \quad \beta \int_{P_1}^{P_2} \mathrm{dP} \qquad \boxed{\mathrm{Ln}\left(\frac{\mathbf{V_2}}{\mathbf{V_1}}\right) = \alpha(\mathrm{T_2} \quad \mathrm{T_1}) \quad \beta(\mathrm{P_2} \quad \mathrm{P_1})}$$

Ejemplo: Calcule el volumen específico del agua comprimida a 500 bar y 20ºC, sabiendo que el agua líquida saturada a 20ºC tiene un volumen de 998,0 m^3/kg y una presión de vapor de 2,339 kPa. $\beta=43*10^{-6}$ bar^{-1}.

Solución: Se definirá como estado (**1**) al agua líquida saturada a 20ºC, y como estado (**2**) al agua líquida comprimida a 20ºC y 500 bar. Sustituyendo en la ec. de estado:

$$\text{Ln}\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \beta(P_2 \quad P_1) \quad \text{Ln}\left(\frac{V_2}{998{,}0\ \text{m}^3/\text{kg}}\right) = 43 \quad 10^{-6}\ \text{bar}^{-1} \quad (500 \quad 0{,}02339)\ \text{bar}$$

$$\text{Ln}\left(\frac{V_2}{998{,}0\ \text{m}^3/\text{kg}}\right) = -0{,}021499 \qquad \mathbf{V_2 = 976{,}8\ m^3/kg.}$$

Note que por el efecto de una presión de casi 500 atm, el volumen del agua líquida apenas disminuyó un 2,12 % con respecto al del líquido saturado.

1.2. Correlaciones generalizadas para líquidos. [4]

Existen ecuaciones generalizadas para la estimación de volúmenes molares de líquidos saturados. La ecuación más simple, propuesta por **Rackett**, es un ejemplo:

$$V_L^{sat} = Vc*Zc^{[(1-Tr)^{0,2857}]} \qquad (\mathbf{3.52})$$

Los únicos datos necesarios son las constantes críticas. Lo usual es obtener resultados con un error de 1% o 2%, obteniéndose los mejores resultados para hidrocarburos y un error mayor para ácidos y alcoholes. No se aconseja utilizarla para el agua.

Lydersen, Greenkorn y Hougenlo desarrollaron un método general para la estimación del volumen de los líquidos con base en el principio de estados correspondientes. Este método se aplica a los líquidos del mismo modo en que la correlación del factor de compresibilidad de dos parámetros se aplica a los gases, pero se basa en una correlación de la densidad reducida como una función de la temperatura y presión reducidas. La densidad reducida está definida como:

$$\rho_r = \rho/\rho_c = Vc/V \qquad (\mathbf{3.53})$$

donde ρ_c es la densidad en el punto crítico y V_c el volumen molar crítico. La **figura 3.16** muestra esta correlación generalizada. Esta figura puede emplearse de manera directa con la **ecuación (3.53)** para determinar los volúmenes de los líquidos si se conoce el valor del volumen crítico.

Un procedimiento más exacto es partir de un volumen líquido conocido y emplear la siguiente identidad:

$$V_2 = V_1*(\rho_{r1}/\rho_{r2}) \qquad (\mathbf{3.54})$$

donde: V_2=volumen requerido; V_1=volumen conocido; ρ_{r1}, ρ_{r2}=densidades reducidas obtenidas de la **figura 3.16**.

Este método da buenos resultados y requiere únicamente el dato experimental que está usualmente disponible. La **figura 3.16** indica que en la proximidad del punto crítico, la temperatura y la presión tienen efectos más marcados sobre la densidad del líquido.

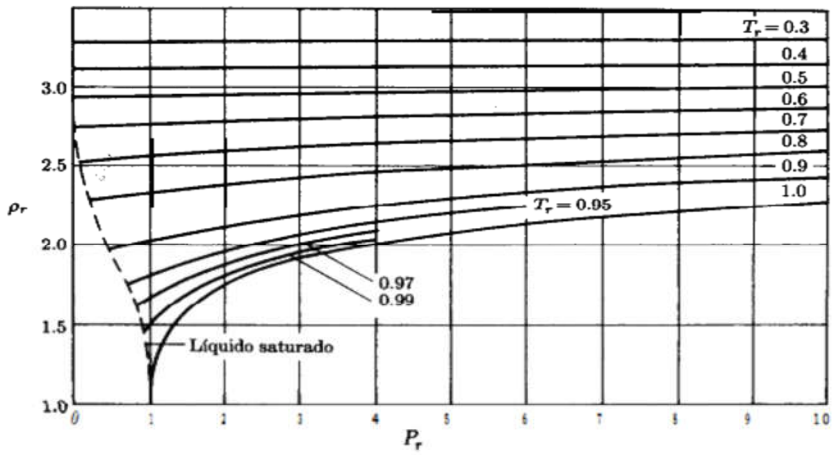


Figura 3.16: Correlación generalizada de densidad para líquidos.

Ejemplo. Se tiene amoníaco líquido a 310 K. Estime su volumen como: a) Líquido saturado; b) Líquido comprimido a 100 bar.

a) Se aplica la ecuación de Rackett a la temperatura reducida.

*Tr = (T/Tc) = (310 K/405,7 K) = 0,7641. *Vc=72,47 cm^3/gmol. *Zc = 0,242.

$V_L^{sat}=V_c*Z_c\text{^}([1-Tr]^{0,2857})=72,47\ cm^3/gmol*0,242\text{^}(0,2359^{0,2857})$ $V_L^{sat}=28,33\ cm^3/gmol$.

Este valor es comparable al tabulado (29,14 cm^3/gmol), y tiene un error de 2,7 %.

b) Las condiciones reducidas son: Tr=0,764; Pr=0,887.

Pr = (P/Pc) = (100 bar/112,8 bar)=0,887.

De la **figura 3.16**, se lee ρr=2,38. Sustituyendo en la ecuación (**3.53**), se tiene:

$\rho_r = (\rho/\rho_c) = (V_c/V)$ $V = V_c/\rho_r = (72,47\ cm^3/gmol)*(1/2,38)$ $V=30,45\ cm^3/gmol$.

Este valor tiene un error de 6,5% respecto al experimental de 28,6 cm^3/gmol.

Si se parte del valor experimental de 29,14 cm^3/gmol para el líquido saturado a 310 K, entonces puede emplearse la ecuación (**3.54**). Utilizando la figura 3.16, se tiene que ρ_r=2,34 para el líquido saturado a 310 K (Tr=0,764). Sustituyendo en la ecuación (**3.54**):

$V_2=V_1*(\rho_{r1}/\rho_{r2})=(29,14\ cm^3/gmol)*(2,34/2,38)$ **V=28,65 cm^3/gmol.**

Este resultado está esencialmente de acuerdo con el valor experimental.

***

Existen muchas otras correlaciones generalizadas de alta precisión para líquidos, como la de Bhirud para líquidos saturados, probada en compuestos orgánicos no polares (principalmente hidrocarburos), y la de Chueh-Prausnitz para líquidos comprimidos. Debido a su complejidad, no se abordarán en este curso. Si desea mayor información, puede consultar la bibliografía. [3][6]

Para líquidos a presión atmosférica pueden emplearse relaciones más sencillas que las ya vistas anteriormente. Una de ellas es la de **Goyal**. Esta correlación funciona bien para compuestos como el agua y solventes orgánicos a presión atmosférica, mientras que presenta un error apreciable cuando quiere utilizarse para otro tipo de compuestos. Su fórmula está dada según:

$$\rho_L = \frac{P_c \quad M}{T_c} \quad \left(\frac{0{,}0653}{Z_c{}^{0{,}773}} \quad 0{,}09T_r\right)$$

Cabe destacar que esta correlación no es dimensionalmente homogénea (hecho muy común en diversas correlaciones de ingeniería), ya que no se especifican las unidades de las constantes por razones de simplicidad. La presión crítica y la temperatura deben evaluarse en [atm] y [K], respectivamente, para obtener la densidad en [g/cm^3].

Para los líquidos en su **punto de ebullición normal**, una relación bastante sencilla y efectiva es la de **Tyn y Calus:** $V_b = 0{,}285 * V_c^{1{,}048}$. Los volúmenes deben sustituirse en [cm^3/gmol] y el margen de error suele ser inferior al 3%. Cabe destacar que solamente puede utilizarse para ese caso en particular.

Problemas propuestos

1. Calcule la densidad ρ y el coeficiente de expansión volumétrica α para el propano como líquido saturado a 0ºC. Utilice la ecuación de Rackett. Compare sus resultados con los siguientes valores experimentales [2]: ρ =528,7 kg/m^3; α = 0,00262 K^{-1}.

2. El metanol como líquido saturado a 20ºC tiene una densidad de 788,4 kg/m^3. Se desea conocer su densidad como líquido comprimido a 30ºC y 500 bar. Utilice los siguientes métodos y compare los resultados que arrojan: a) Correlación gráfica generalizada; b) Ecuación térmica de estado. Los valores de sus coeficientes térmicos son: α=0,00120 K^{-1}; β= 65*10^{-6} bar^{-1}.

3. Estime la densidad de los siguientes líquidos a presión atmosférica y 20ºC mediante la correlación de Goyal: a) benceno; b) agua; c) acetato de etilo; d) ciclopentano. Compare sus resultados con los valores tabulados en el manual de Fisicoquímica.

4. Estime el volumen molar de la acetona líquida en su punto de ebullición normal. Utilice los siguientes métodos y compare sus resultados con el valor reportado de 77,5 cm^3/gmol: a) Rackett; b) Tyn y Calus; c) Goyal.

2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA [1] [4]

En base a la teoría de los gases de esferas rígidas, Bridgeman (1923) pudo establecer una ecuación que relacionara la conductividad térmica (k_T) de los **líquidos puros** con el volumen de las moléculas y la velocidad del sonido.

$$k_T = 2{,}8*(N/V_m)^{2/3}*\kappa*Vs \quad \text{(Ecuación de Bridgeman)}$$

***κ**=R/N=1,38054*10^{-23} J/K = 1,38054*10^{-16} erg/K → Constante de Boltzman.

*N= 6,0225*10^{23} gmol^{-1} → Número de Avogadro.

*Vs→ Velocidad del Sonido de Baja Frecuencia en un Fluido.

La velocidad del sonido está dada por la siguiente ecuación: $Vs = \sqrt{\left(\frac{Cp}{Cv}\right) \quad (\hat{V}/\beta)}$.

Generalmente, no existe una diferencia significativa para los líquidos entre los valores de **Cp** (Capacidad Calorífica a Presión Constante) y **Cv** (Capacidad Calorífica a Volumen Constante). Los manuales contienen valores tabulados para **Cp**, y la diferencia entre ambas capacidades caloríficas para líquidos compresibles viene dada por la ecuación:

$$(Cp-Cv) = T*V*\alpha^2/\beta$$

No obstante, los valores de **α** suelen ser muy bajos, lo suficiente como para que el residuo Cp-Cv sea despreciable. Por lo tanto, la relación (Cp/Cv) para líquidos suele aproximarse a 1, a falta de mayor información. Cabe destacar que el caso de los gases es diferente, y el índice adiabático **γ**=Cp/Cv puede tomar valores entre 1,1 y 1,667.

Ejemplo. [1] La densidad del CCl_4 líquido a 20ºC y 1 atm es 1,595 g/cm^3, y su compresibilidad isotérmica es β=90,7*10^{-6} atm^{-1}. ¿Cuál es su conductividad calorífica? Compare el valor calculado con el valor experimental de 0,000247 cal*s^{-1}*cm^{-1}*K^{-1}.

Solución. Para calcular la conductividad, hay que aplicar la ecuación de Bridgeman. Se requiere conocer la velocidad del sonido en el fluido, su coeficiente de compresibilidad isotérmico, y el volumen molar.

*Se calcula V y β para determinar la velocidad del sonido:

$$\hat{V} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1{,}595\ \text{g/cm}^3} \quad \frac{1\ \text{m}^3}{10^6\ \text{cm}^3} \quad \frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}} \qquad V=6{,}2696*10^{-4}\ \text{m}^3/\text{kg}.$$

β = 90,7*10^{-6} atm^{-1} * (1 atm/101325 Pa) β=8,9514*10^{-10} Pa^{-1}.

Asumiendo (Cp/Cv)=1 y sustituyendo los valores anteriores, se tiene:

$$Vs = \sqrt{\frac{6{,}2696\ \ 10^{-4}\ \text{m}^3/\text{kg}}{8{,}9514\ \ 10^{-10}\ \text{Pa}^{-1}}} \qquad Vs = 836{,}90\ \text{m/s}.$$

Este cálculo requiere un análisis dimensional detallado:

$$[\text{Pa}] \quad [\text{m}^3/\text{kg}] = [\text{N/m}^2\ ] \quad [\text{m}^3/\text{kg}] = [(\text{kg} \quad \text{m/s}^2\ )/\text{m}^2] \quad [\text{m}^2/\text{kg}] = [\text{m}^2/\text{s}^2]$$

Al tomar la raíz cuadrada al argumento, se obtienen las unidades de velocidad. Note que convendrá expresar todas las magnitudes en unidades MKS, a fin poder hacer el respectivo análisis dimensional y obtener los resultados con unidades apropiadas.

*Ahora falta calcular el volumen molar del tetracloruro de carbono.

Vm = $\forall$*M = (6,2696*10^{-4} m^3/kg)*(0,15384 kg/gmol) → Vm = 9,64515*10^{-5} m^3/gmol.

*Finalmente, se sustituye en la ecuación de Bridgeman:

$$k_T = 2{,}8 \quad \left(\frac{6{,}0225 \quad 10^{23}\ gmol^{-1}}{9{,}64515 \quad 10^{-5} \frac{m^3}{gmol}} \right)^{2/3} \quad 1{,}38054 \quad 10^{-23} \frac{J}{K} \quad 836{,}90\ m/s$$

$$k_T = 0{,}10970 \ \frac{J/s}{m \quad K} \quad \frac{1\ cal}{4{,}184\ J} \quad \frac{1\ m}{100\ cm} \qquad \boldsymbol{k_T = 0{,}000262 \frac{cal}{cm \quad s \quad K}}$$

El error relativo cometido fue del 6,07%.

***

Una alternativa más sencilla que la ecuación de Bridgeman es la correlación propuesta por Sato y Riedel[3], que requiere conocer apenas algunas propiedades de la sustancia pura, como el peso molecular, punto de ebullición normal y temperatura crítica. Si bien este modelo no está basado en una teoría rigurosa, es bastante sencillo para efectuar los cálculos y sirve para establecer un punto de comparación en caso de no contar con valores experimentales de la conductividad térmica para el líquido problema. Se ha demostrado que resulta ser exacto para líquidos orgánicos simples. A continuación se presenta su fórmula matemática:

$$k_T = \frac{2{,}64 \quad 10^{-3} \frac{cal \quad (g/gmol)^{1/2}}{cm \quad s \quad K}}{M^{1/2}} \quad \left(\frac{3 + 20(1 \quad Tr)^{2/3}}{3 + 20(1 \quad Trn)^{2/3}} \right)$$

<u>Problemas propuestos</u>.

5. Prediga la conductividad calorífica del agua a 40ºC y 40 bar. El coeficiente de compresibilidad isotérmica, β, es 38*10^{-6} bar^{-1} y la densidad es 0,9938 g/cm^3.

6. Calcule la conductividad térmica de la glicerina a 1 atm y 15ºC, sabiendo que a dichas condiciones posee las siguientes propiedades físicas: ρ=1267 kg/m^3 [2]; β=22*10^{-6} bar^{-1} [3]. Compare el resultado con el valor tabulado de k_T=0,2856 W/m*K.

7. Calcule la conductividad térmica de la acetona a 40ºC, si β=8*10^{-6} bar^{-1}. Utilice: a) la ecuación de Bridgeman; b) la correlación de Sato y Riedel. Compare sus resultados con el valor reportado de 0,100 BTU/(ft*h*ºF).

3. VISCOSIDAD [6] [8]

A medida que aumenta la temperatura de un líquido, se incrementa el estado de excitación de sus moléculas, lo cual implica un mayor movimiento de las mismas. A diferencia de los gases, este movimiento es más ordenado y está mejor dirigido hacia una dirección de flujo determinada; por lo tanto, hay una menor resistencia neta al movimiento. Puede concluirse que, **a mayor temperatura, menor será la viscosidad del líquido**.

A bajas presiones, se tendrá que la viscosidad no varía significativamente con la presión (debido a la relativa incompresibilidad de los líquidos), de forma que puede expresarse prácticamente en función sólo de la temperatura. Para muchas aplicaciones industriales esta aproximación es válida; sin embargo, existen situaciones donde se trabaja a presiones muy altas, como la industria de los lubricantes (20-1000 MPa)[8], la de los polímeros (la viscosidad de un polietileno de baja densidad aumenta 10 veces cuando la presión pasa de 34 a 170 MPa)[8] y el procesado de alimentos a alta presión[5] (100-1000 MPa), y debe incluirse un factor de corrección, función exponencial de la presión[8]. *Para este curso de Fisicoquímica, sólo se trabajará con líquidos a **1 atm**.*

Un modelo matemático muy utilizado para el cálculo de la viscosidad es la correlación de **Andrade**[6]:

$$\boldsymbol{\mu = A \quad e^{Ea/RT}}$$

donde: "μ" es la viscosidad del fluido; "A" es la constante de Andrade; "Ea" es la energía de activación; "R" es la constante universal de los gases. A menudo, conviene expresar la correlación de Andrade en su forma linealizada: **ln μ = ln A + Ea/RT**. Nótese que esta ecuación es análoga a la de Clausius-Clapeyron. Este procedimiento es muy útil cuando quiere obtenerse la viscosidad de un líquido a una temperatura dada, partiendo de data experimental conocida a varias temperaturas. Además, permite el ajuste de datos y determinar los parámetros de Andrade para el fluido.

Para más información sobre las características y limitaciones de la correlación de Andrade, así como de otras correlaciones, puede consultar: Reid; Prausnitz; Sherwood. (1977). **The Properties of Gases and Liquids.** 3º Ed. McGraw Hill. USA.

***

Ejemplo. Se ha determinado experimentalmente para el aceite de ricino una viscosidad absoluta de 986 cp a 20ºC y 80 cp a 60ºC. Calcule, a partir de la ecuación de Andrade, la viscosidad absoluta a 40ºC. Compare el resultado con el valor tabulado de 231 cp.

Solución. Se plantea la ecuación de Andrade linealizada para ambos estados. Se requiere determinar los valores de Ea y A, así que se plantea el siguiente sistema 2x2:

(1) $\quad \mathrm{Ln}\,(\mu_1) = \ln \mathrm{A} + (\mathrm{Ea/R}) \quad (1/\mathrm{T}_1)$

(2) $\quad \underline{\mathrm{Ln}\,(\mu_2) = \ln \mathrm{A} + (\mathrm{Ea/R}) \quad (1/\mathrm{T}_2)}$

Restando la ecuación (2) a la ecuación (1), se obtiene:

$$\boxed{\mathbf{Ln}\left(\frac{\boldsymbol{\mu_1}}{\boldsymbol{\mu_2}}\right)=\left(\frac{\mathbf{Ea}}{\mathbf{R}}\right)\quad\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T_1}}\quad\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T_2}}\right)}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{986\text{ cp}}{80\text{ cp}}\right)=\left(\frac{\text{Ea}}{8{,}3143\frac{\text{J}}{\text{gmol}\quad\text{K}}}\right)\quad\left(\frac{1}{293{,}15\text{ K}}\quad\frac{1}{333{,}15\text{ K}}\right)\Rightarrow \boldsymbol{Ea=50986{,}0\,J/gmol}.$$

La constante *A* puede despejarse a partir de la ecuación de Andrade, evaluada para cualquiera de los 2 estados. Se elegirá la condición inicial.

$$\text{A}=\mu\quad e^{\frac{-\text{Ea}}{\text{RT}}}=986\text{ cp}\quad \mathbf{e}^{\frac{\mathbf{-50986\ J/gmol}}{\mathbf{8{,}3143\frac{J}{gmol\ K}\ 293{,}15\ K}}}\qquad \mathbf{A=8{,}1094\quad 10^{-7}\ cp}.$$

Finalmente, se evalúa la ecuación de Andrade para T=333,15 K (60ºC), ya que se conocen los valores de A y Ea.

$$\mu_{60^\circ\text{C}}=8{,}1094\quad 10^{-7}\text{ cp}\quad \mathbf{e}^{\frac{\mathbf{50986{,}0\ J/gmol}}{\mathbf{8{,}3143\frac{J}{gmol\ K}\ 333{,}15\ K}}}\qquad \boldsymbol{\mu_{60^\circ C}=259{,}2\ cp}.$$

Este resultado tiene un 12,21 % de error con respecto al valor experimental.

Problemas Propuestos

8. Se midió para el agua líquida una viscosidad de 1,787 cp a 0ºC y de 0,653 cp a 40ºC. Estime, usando la ecuación de Andrade, la temperatura requerida para que la viscosidad sea 1,0019 cp. Compare el resultado con el valor experimental de 20ºC. **[10]**

9. Contraste cada uno de los datos experimentales del problema **(8)** con el Nomograma de Viscosidad para Líquidos a 1 atm. Discuta.

10. Los siguientes datos corresponden a la viscosidad de la glicerina a diferentes temperaturas. Determine la energía de activación de flujo viscoso.

μ*10^4 (kg/m*s)	10,49	4,241	1,519	0,6582
T (ºC)	0	10	20	30

11. Determine la viscosidad cinemática para el alcohol metílico a 30ºC, utilizando la siguiente data. **[2]** Emplee un valor promedio de α para calcular la densidad a 30ºC. Compare el **ν** calculado con el valor experimental $\nu=6{,}531*10^{-7}$ m²/s.

T (ºC)	ρ (kg/m³)	$\nu*10^7$ (m²/s)	α (K^{-1})
20	788,4	7,429	0,00118
40	769,6	5,795	0,00123

12. Resuelva nuevamente el problema (**11**), utilizando el nomograma de viscosidad para líquidos a 1 atm. La densidad a 30ºC es 779,1 kg/m³. Nuevamente contraste el resultado con el valor experimental. ¿Cuál método fue más exacto? Discútase.

4. DIFUSIVIDAD MÁSICA [1]

Wilke[9] ha desarrollado una correlación para los coeficientes de difusión basada en la ecuación de Stokes-Einstein. Sus resultados pueden resumirse en la siguiente relación analítica de carácter **aproximado,**[10] que expresa el coeficiente de difusión en $cm^2\ seg^{-1}$ para bajas concentraciones de *A y B*:

$$\mathscr{D}_{AB} = 7{,}4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu \bar{V}_A^{0{,}6}} \qquad (16.5\text{-}9)$$

Siendo $\bar{V}_A$ el volumen molar del soluto *A* en cm3 $g\text{-}mol^{-1}$ como líquido a su temperatura normal de ebullición, μ la viscosidad de la solución en centipoises, ψ_B un «parámetro de asociación» para el disolvente *B*, y *T* la temperatura absoluta en °K. Los valores de ψ_B que se recomiendan son **2,6** para el agua, **1,9** para el metanol, **1,5** para el etanol, y **1,0** para el benceno, éter, heptano y otros disolventes no asociados. Esta ecuación conduce a buenos resultados sólo para disoluciones diluidas de solutos no disociados, en cuyo caso el error está, generalmente, comprendido entre $\pm$ 10 por ciento.

Ejemplo 16.5-1. Estimación de la difusividad para una mezcla líquida binaria

Estímese $\mathscr{D}_{AB}$ para una disolución diluida de TNT **(2,4,6-trinitrotolueno)** enbenceno a **15°C.**

Solución. Utilícese la **ecuación** de **Wilke y Chang,** tomando el TNT como componente ***A*** y el benceno como componente *B.* **Los** datos necesarios son:

μ = 0,705 cp (para la disolución considerada como benceno puro)
$\bar{V}_A$ = 140 **cc g-mol^{-1},** para el **TNT**[11]
ψ_B = 1,0 para el benceno
M_B = **78,11** para el benceno

Substituyendo en la **Ec.** 16.5-9, se obtiene

$$\mathscr{D}_{AB} = 7{,}4 \times 10^{-8} \frac{(1{,}0 \times 78{,}11)^{1/2}(273 + 15)}{0{,}705(140)^{0{,}6}}$$

$$= 1{,}38 \times 10^{-5}\ cm^2\ seg^{-1}$$

El resultado concuerda con el valor experimental de $1{,}39 \times 10^{-5}\ cm^2\ seg^{-1}$

Problemas Propuestos

16.E$_1$ Estimación de la difusividad para una mezcla líquida binaria

Estimar $\mathscr{D}_{AB}$ para una solución acuosa diluida de ácido acético a 12,5 °C utilizando la Ec. 16.5-9. La densidad del kido acético a su temperatura normal de ebullición es 0,937 g cm^{-3}. (Se conoce* un valor experimental de 0.91 $\pm$ 0,04 x 10^5 − cm* seg^{-1}.)

16.F$_1$ corrección de la difusividad para una mezcla líquida binaria debido a la variación de la temperatura

El valor de $\mathscr{D}_{AB}$ **para una disolución diluida de** metanol en agua a 15 °C es $1{,}28 \times 10^{-5}$ cm2 seg^{-1}. Estímese $\mathscr{D}_{AB}$ para la misma disolución a 100 °C, utilizando la ecuación de **Wilke-Chang.**

Respuesta: $6{,}7 \times 10^{-5}$ cm* seg^{-1}

BIBLIOGRAFÍA

[1]. Bird; Stewart; Lightfoot. (1982). **Fenómenos de Transporte**. Editorial Reverté. Barcelona, España.

[2]. Çengel. (2007). **Transferencia de Calor**. 3ra Edición. McGraw Hill. México.

[3]. Perry. (1996). **Manual del Ingeniero Químico. Tomo I**. 6ta Edición. McGraw Hill. México.

[4]. Smith; Van Ness; Abbott. (1997). **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química**. 5ta Edición. Editorial McGraw Hill. México

[5]. Aparicio, Cristina. (2009). **Determinación de Propiedades Termodinámicas y Acústicas a alta presión (desde 0,1 hasta 350 MPa) en líquidos. Aplicación a la Industria Alimentaria.** Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas. Departamento de Física de los Materiales. España.

[6]. Reid; Prausnitz; Sherwood. (1977). **The Properties of Gases and Liquids.** 3º Ed. McGraw Hill. USA.

[7]. http://quimicabolivar.webnode.es/productos/productos-quimicos/aceite-de-ricino/

[8]. http://es.scribd.com/doc/68337278/Viscosidad

[9]. www.biodiesel.com.ar/download/d_wassner.pdf

[10]. http://webpages.ull.es/users/banorbe/info/fig_liq.pdf